

尖出现（图像重叠），可用受控的针尖撞击表面来处理。过程如下，先将针尖移近表面（如 0.1V，1nA），然后关掉反馈，给扫描管 Z 方向加一定偏压使针尖伸长几个 nm 左右。此时针尖不一定和样品接触，但由于隧道电流非常大，针尖上吸附的 Pb 原子会有一些掉落在样品表面，针尖形状因而改变（一般会变得尖锐），反复处理后一般都可得到尖锐而且清洁的针尖。检验针尖金属性是否良好可在标准样品上做谱，如测量 Pb 的量子阱态和超导能隙，看是否与公认的结果相符。

本章简要介绍了有关低温强磁场 STM 系统的实验技术，熟练掌握这些技术是做好实验的重要前提。

参考文献:

- [1] V. G. L. K. Oura, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama, *Surface Science* (Springer, 2003)
- [2] 王欲知, 陈旭, 《真空技术》(北京航空航天大学出版社, 2007)
- [3] 徐烈等, 《低温真空技术》(机械工业出版社, 2008)
- [4] G. K. White and P. J. Meeson, *Experimental techniques in low-temperature physics* (Fourth edition, Oxford Science publications, 2002)
- [5] J. R. Arthur, *Surf. Sci.* **500**, 189 (2002)
- [6] G. Binnig *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982)
- [7] G. Binnig, H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 615 (1987)
- [8] 陈成钧, 《扫描隧道显微镜引论》(中国轻工业出版社, 1996)
- [9] 万立骏, 白春礼, 《电化学扫描隧道显微术及其应用》(科学出版社, 2005)
- [10] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1960)
- [11] Inc. SPM 1000 User's Manual (RHK Technology, 2001)
- [12] S. H. Pan, E.W.Hudson, and J.C.Davis, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 1459 (1999)
- [13] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983)
- [14] M. Bode, M. Getzlaff, R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4256 (1998)
- [15] S. Heinze, M. Bode, A. Kubetzka, O. Pietzsch, X. Nie, S. Blugel, R. Wiesendanger, *Science*, **288**, 1805 (2000)
- [16] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, *Science*, **280**, 1732 (1998)

第三章 单原子层金属薄膜超导电性的研究

超导电性起源于传导电子的配对和相干凝聚，是一种宏观量子现象。自 Onnes 于 1911 年发现超导体以来，超导电性的研究已有近百年历史，但人们的热情始终不衰。在丰富多彩的超导现象中，低维超导体以其独特性质一直为人们所关注。比如人们发现非晶薄膜状态下许多元素的超导温度会提高，有机超导体多具有一维或层状结构，人们还预言表面或界面上可能存在非常规配对机理[1~14]。一些有趣的现象如超导—绝缘体转变、量子效应引起的超导温度振荡等也发生在二维金属膜中。甚至铜氧化物高温超导体和铁基超导体也具有二维层状结构[20,24]。

那么超导是否和维度有关呢？一般来讲，体系维度的降低会使热涨落增强，无序和缺陷等也会增加，这将造成电子局域化和相位涨落而抑制超导电性产生。比如多数单晶薄膜的超导温度会随厚度减小而降低。早期的理论也认为低维情况下不存在 BCS 超导长程序、理想二维电子体系的基态是绝缘的。那么人们不禁要问，对于接近二维体系的超导薄膜来说，究竟能薄到什么程度还能保持超导电性呢？同时表面和界面比例的增加又会带来什么作用呢？在本章的研究中，我们对最薄的金属薄膜——硅衬底上生长的单原子层铅膜和铟膜，进行了超导电性和电子结构的测量，发现它们仍是具有 BCS 特征的超导体。

3.1 背景介绍：

金属薄膜是最先被人们所研究的低维体系。早在 1938 年，Shalnikov 就用低温沉积的方法得到了几十纳米厚的 Pb 和 Sn 薄膜[1]，并观察到了超导电性的存在。1952 年，Buckel 等发现低温沉积超导金属膜的转变温度明显高于体相，如 Al 多晶膜的 T_c 为 2.7K 而体相为 1.2K。甚至体相不超导的铋在制成非晶薄膜后也成为超导体，且 T_c 达到 6.8K[2]。随后的 20 世纪 50 至 70 年代，人们对超导薄膜开展了大量研究工作，重点是研究不同的薄膜结构、厚度、生长条件以及衬底等对 T_c 的影响[8,9,13]。这时期还伴随着 BCS 超导理论和强耦合超导理论的建立[6,7]，超导薄膜成为验证这些理论的实验场。总的来说这一时期的实验现象非常丰富，人们观察到了薄膜状态下 T_c 的变化，并提出了多种理论上的解释和预

言,如表面超导[3]、激子超导[4,5,14]、跨介质层配对机制[10]、薄膜的非晶或微晶结构带来的电子结构变化和声子谱变化[11~13]等。但实验上由于生长技术的限制,这个时期的薄膜其实含有大量缺陷并具有复杂的晶粒结构,厚度一般在10nm以上才是金属性的,所以还不能认为是好的二维体系。

另外低维体系的相变理论也在这一时期发展起来。1967年Mermin和Hohenberg等人证明了二维体系无长程序存在,但对某些序参量(如超导序参量),体系可以存在准长程序[15,16]。1973年Kosterlitz和Thouess指出二维体系可以发生特殊的拓扑性相变[17],相变点以上自由拓扑缺陷产生,准长程序消失,超导转变也应具有这些特点。另一方面的理论是关于电子的定域化,Anderson最早提出无序增加将导致电子波函数发生定域,从而引起金属-绝缘体转变[18]。1979年Abrahams等人进一步提出了定域化的标度(scaling)理论[19],认为对于二维体系,即使很少的无序也会导致电子的定域化,二维自由电子体系的基态是绝缘的。这些理论更加促使人们在实验上对二维体系进行探索。1989年,Goldman组发现低温生长的超薄Bi和Pb膜会随厚度变化发生绝缘体到超导体的转变[20],这些薄膜是非晶结构,具有超导迹象的最薄厚度在几个Å左右。这一工作后来被认为是二维体系中超导相位涨落导致的量子相变[21]。

以上早期研究中的金属薄膜都是无序的,其复杂的微观结构所带来的不确定性增加了理论解释的困难。到了20世纪90年代,人们发现利用低温生长然后升温退火的方法,可以在半导体表面得到平整有序的单晶金属薄膜,其中就包括Pb膜[22,23]。单晶Pb膜中的缺陷和无序度很低以至可以忽略,具有明显的量子尺寸效应,是研究二维超导电性的理想体系。21世纪初,出现了一系列有关Pb膜超导电性的研究[24~31]。2004年我们组利用输运测量发现十几到二十几层的Pb膜不仅具有超导电性,而且 T_c 随层厚呈现振荡变化[24]。2006年Weiterring组用磁测量手段证明薄至5ML的Pb膜也是超导的[25]。同时期C.K.Shih组[26]和Y.Hasegawa组[27]用STM也在类似厚度的Pb岛上测出超导能隙,其 T_c 与体相值相比只有近10%的降低。这说明在低缺陷和无序的情况下,几个原子层厚的Pb也能保持超导电性,这离二维极限已经不远了。

此外金属薄膜并非是唯一具有超导电性的二维体系。2007年,J.Mannhart组发现在两种绝缘化合物 LaAlO_3 和 SrTiO_3 的界面上会形成超导的二维电子气[33],并计算出超导层的厚度小于10nm。这是首次在异质结二维电子气中发现

超导电性，其产生机理尚有争论。

2009 年，C.K.Shih 组报导了生长在 Si 上的 2ML 厚的 Pb 膜（不包括 1ML 的表面浸润层）也具有超导电性[30]。因为计算显示 2ML Pb 膜中只存在一个量子阱态[31]，所以文章认为这是接近二维极限的超导薄膜。但两个单层还不是薄膜厚度的物理极限，再薄下去会发生什么呢？

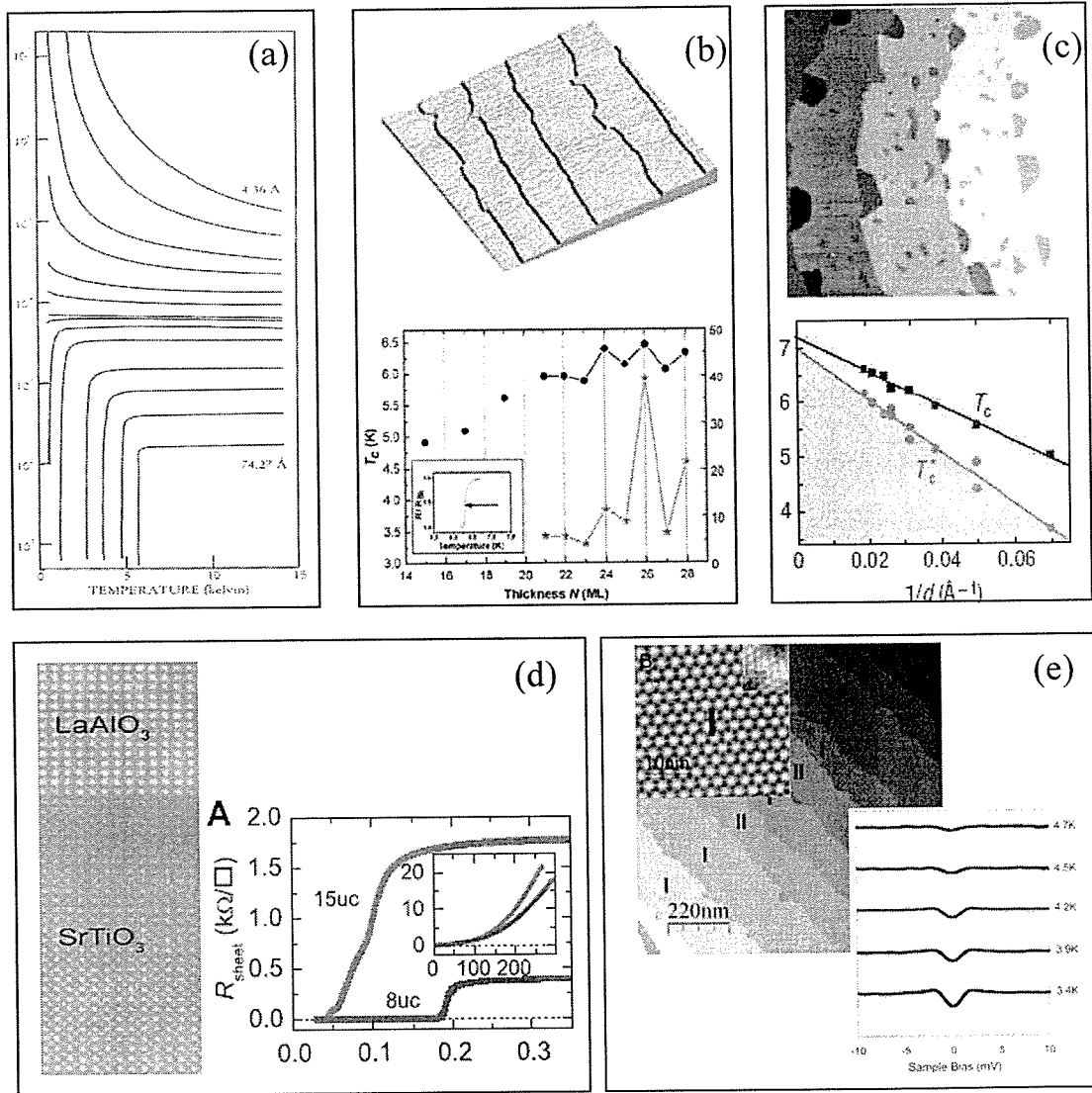


图 3.1 (a) Bi 非晶薄膜的超导—绝缘体转变。(b) Pb 薄膜中 T_c 的量子振荡现象，上图为原子级平整 Pb 薄膜的 STM 形貌图。(c) 利用抗磁性（黑色曲线）和上临界场（红色曲线）测量得到的 Pb 膜 T_c 随层厚的变化。(d) SrTiO_3 上外延生长 LaAlO_3 后，界面上测到的超导转变，红色和蓝色曲线对应不同的 LaAlO_3 外延层厚度 (e) 2ML Pb 薄膜的 STM 形貌图像和变温 STS 谱，显示出超导能隙的存在。

下面就是厚度的极限——单原子层薄膜的情况了。得益于超高真空技术和高精度 MBE 技术的出现，单原子层薄膜其实并不难得到。上世纪 80 年代，当人们获得清洁半导体表面后发现，一些金属原子沉积到半导体表面后会形成有序的表面重构。当原子沉积量在一个单层附近时，在某些金属半导体界面上就会形成有序的单原子层金属薄膜[34,35]。由于半导体表面存在未饱和悬挂键，金属原子要有一部分与表面原子成共价键，这增强了薄膜的稳定性。同时膜内金属原子以金属键结合，形成高密度的二维电子气（表面态）。与半导体反型层或异质结中的二维电子气相比，单层金属膜中的电子局域在一个原子层厚度范围内，电子浓度很高（ $\sim 10^{18}/\text{cm}^2$ 左右），电子间库仑势被高度屏蔽，因而接近理想的无相互作用二维电子体系[36]（见图 3.2）。

超导元素 Pb 和 In 都能在 Si(111)表面形成单原子层薄膜，我们就选取了这两个体系作为研究对象。

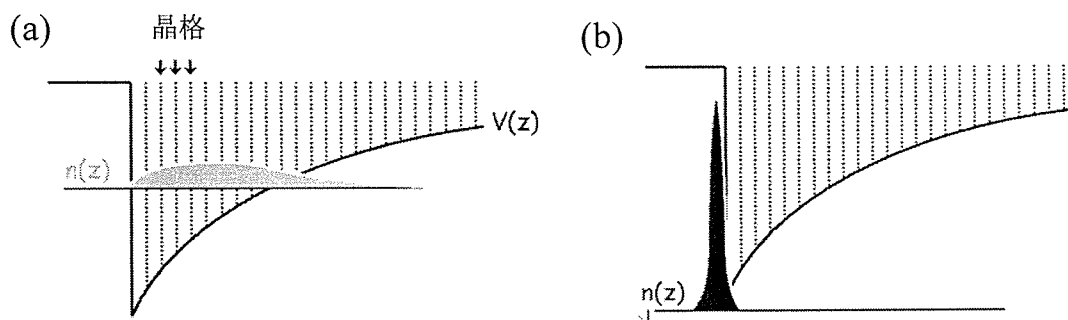


图 3.2 (a) 半导体异质结中的二维电子气。 (b) 单原子层金属膜中的二维电子气

3.2 单原子层 Pb 膜和 In 膜的超导电性

3.2.1 单原子层薄膜的原子结构：

先来介绍一下单原子层 Pb 膜和 In 膜的原子结构。历史上，Pb/Si(111)界面是一个经过了广泛研究的体系[37~44]。由于 Pb 与 Si 的晶格失配度较大（9%），随着 Pb 覆盖度和温度的变化，界面上会出现多种多样的重构形式，有着丰富的相图[44]。这里我们选取了覆盖度在 1ML 附近的 SIC 相和 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 相作为研究对象（1ML 定义为 Si(111)面的原子面密度，即 $7.8 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ ），因为这两种相的结构比较明确，而且热力学上稳定。

SIC 相即条状非公度相（Striped Incommensurate Phase），该名称源于它由许多不规则的条状畴构成，整体是非公度的，但畴内具有公度的 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期结构。

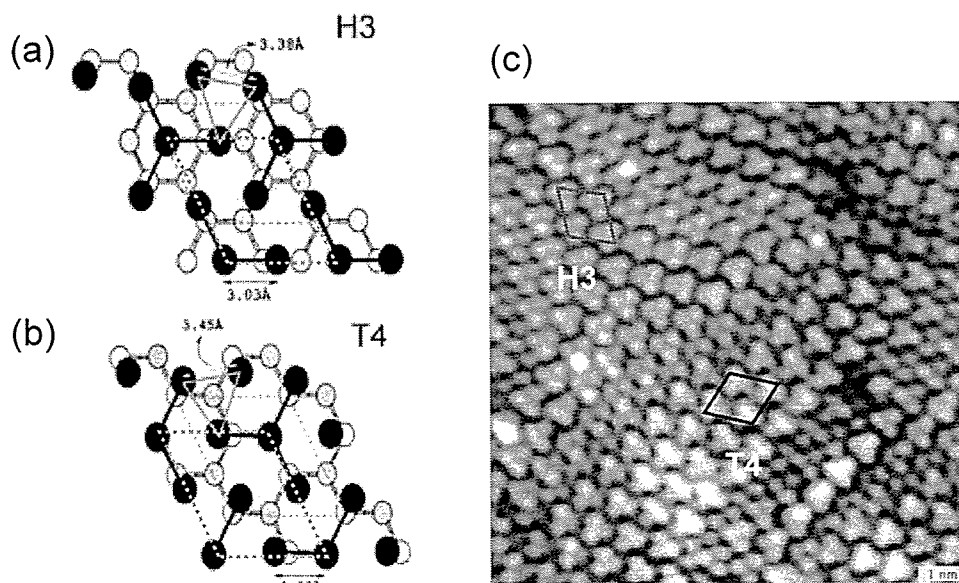


图 3.3 SIC 相 H3 模型(a)和 T4 模型(b)示意图。黑点代表 Pb 原子，白点和灰点分别为第一和第二层的 Si 原子。粉红色虚线表示 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 原胞。(c) 我们得到的 SIC 相的原子分辨像，图中显示了相应的 H3 和 T4 畴。面积：8nm × 8nm，10mV，0.1nA。

M. C. Tringides 组通过第一原理计算给出了 SIC 相的结构模型（图 3.3a,b）[42]。该体系存在两种类型的畴：H3 畴和 T4 畴。对于 H3 畴，一个 Pb 原子占据 Si(111) 晶格的 H3 位，另有三个铅原子聚在其周围形成一个方向盘形结构，这是该畴的基本单元。一般分辨的 STM 像中看到的 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期亮点即对应这种基本单元。在 T4 型畴中，方向盘形结构仍是基本单元，只是中心铅原子位于 T4 位。这两种畴在能量上都是稳定的，相差极小，它们交替排列起来就构成了 SIC 相，畴间形成轻畴界。图 3.3c 给出了我们得到的 SIC 相的高分辨像，清晰显示出了两种不同的畴和其畴界结构。两种畴的 Pb 覆盖度都是 $4/3$ ML，可知其原子密度比 Pb(111)面还要大 5%，因而 SIC 相也被称为密排 $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 相[44]。但由于畴界处原子密度较低（1.2ML），整个 SIC 相的覆盖度在 1.3ML 左右（ $10.2/\text{nm}^2$ ）。

$\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ Pb 相的结构模型如图 3.4a 所示，是由 C. Kumpf 通过 XRD 首次提出的[39]，后来被第一原理计算和 STM 实验所证实[40]。 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 相是公度相，一个原胞中有 5 个 Si 原子和 6 个 Pb 原子，覆盖度为 1.2ML，原子面密度为 $9.40/\text{nm}^2$ 。图 3.4b 给出了 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 的原子分辨像。要注意的是， $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 相只在低温下（ $T < 200\text{K}$ ）稳定，在室温下则转变为 1×1 或 HIC 相[38]。

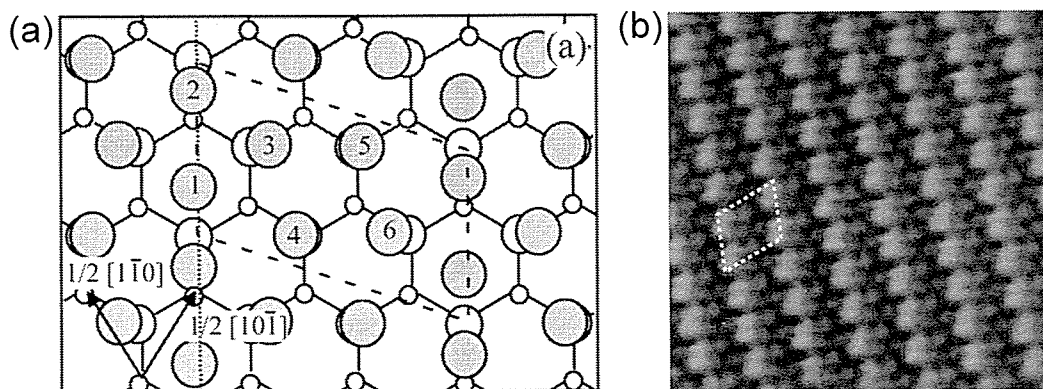


图 3.4 (a) $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ Pb 相的结构模型, 虚线表示 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 原胞。(b) $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ Pb 的 STM 原子分辨像 (黄色虚线示出其原胞), 扫描面积: $5\text{nm} \times 5\text{nm}$, 10mV , 0.2nA 。

需要指出的是, Pb SIC 相和 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 相都是 Pb 原子为了降低能量而形成的弱的重构相, 其自身的原子排列更接近体相 Pb 的 (111) 面, 所有原子都在一个单层之内。因此它们都可看作是 Si (111) 上的单层 Pb 膜, 区别只是原子面密度有所不同。

In/Si(111)也是人们熟知的体系。当 In 覆盖度在 0.5ML 附近时, 会出现著名的准一维 4×1 相。当 In 覆盖度达到 1.2ML 时, 便会形成同样具有 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 周期的

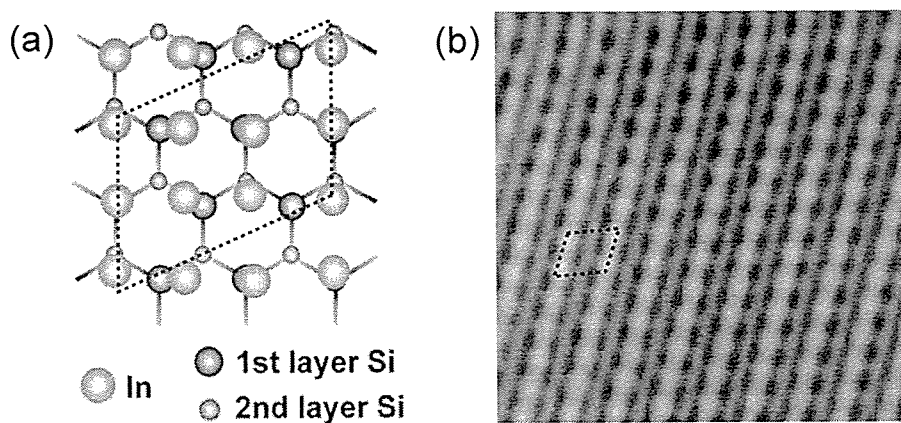


图 3.5 (a) $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ In 的结构模型, 虚线表示其原胞。(b) $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ In 的 STM 原子分辨图像, 扫描面积: $6.5\text{nm} \times 6.5\text{nm}$, 10mV , 0.2nA 。

单原子层 In 膜[45, 46], 结构如图 3.5a 所示。以往的研究中认为有两种类型的 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 共存, 分别具有准四方和准六角结构。我们通过提高样品退火温度, 得到了单一的准四方结构的 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 相[35] (图 3.5b), 这种相结构上接近于体相 In 的 (001) 密堆晶面, 原子面密度为 $9.40/\text{nm}^2$ 。

3.2.2 实验过程:

为了系统研究薄膜的超导电性和电子结构, 实验由低温 STM 和角分辨光电子能谱 (ARPES) 联合完成。其中 STM 的实验在 Unisoku ^3He 超高真空极低温 STM 系统上进行, 系统最低温度可达 0.4K, 并可加最高 11T 的磁场。ARPES 实验在 OMICRON 的超高真空 MBE – LT STM – ARPES 联合系统上完成, 其能量分辨率可达 10meV。两套系统本底真空都为 1×10^{-10} torr, 样品采用相同的方法分别制备。

实验所用衬底为重掺杂的 Si(111) ($\rho=0.02\Omega\cdot\text{cm}$, 为了研究掺杂对表面超导薄膜的影响, p 型和 n 型 Si 都有采用)。Si 衬底处理方法如下: 将清洗过的硅片切成条状传入真空腔, 先在 400℃ 加热除气几小时, 去除表面吸附的有机物和水分。然后进行快速升温退火 (闪样), 即通过电流加热硅片至 1200℃, 停留几秒钟后撤去电流, 如此重复若干次后即可得到清洁的 Si(111) 7×7 重构表面。为了生长高质量的单原子层薄膜、减少表面缺陷, 衬底要求尽可能的清洁与平整。

薄膜生长采用超高真空 MBE 方法, Pb 蒸发源采用高纯度 (99.9999%) 的 Pb 单质, 装入标准 K-cell 源炉内, 通过控温可使蒸发速率维持在 0.1ML/min, 满足精确控制生长速度的要求。生长 SIC 相时, 先沉积 1.5ML 的 Pb 到衬底上, 然后升温退火至 300℃ 保持 30s 左右。加热过程中 Si 表面原子发生迁移, 7×7 重构不再存在, 另外一些 Pb 原子会脱附掉, 其余的则形成 SIC 相。制备 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 相时, 可以将 SIC 相继续在 300℃ 退火 2 分钟左右, 有更多的 Pb 原子会脱附, 最后只剩下 1.2ML 稳定存在于表面上, 低温下即得到 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 相。

生长 In 薄膜采用钽舟包裹的高纯度 In 源 (99.9999%) 进行热蒸发。先在 Si(111) 上沉积 1.5ML 以上的 In, 然后加热至 450℃ 退火 5 分钟。这时表面只剩下 1.2ML 的 In 形成赝四方 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 相 [46], 多余的铟原子已脱附。

样品制备好后便传入 STM 腔内进行原位测量, 图 3.6 给出了三种薄膜不同尺度上的 STM 形貌像和截面高度图。从截面高度上可看到, 所有的原子台阶高度相同, 它们都来自于 Si(111) 衬底, 薄膜表面是原子级平整的。在 Pb SIC 相和 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 相上面可发现少量小岛, 它们是未迁移到台阶边缘的 Si 原子形成的, 岛上的结构和台面一致。In $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 由于退火温度高而不存在小岛。大范围图像显示薄膜上的台面宽度多为 80~100nm, 超过了 Pb 和 In 体材料的超导相干长度 (80nm)。另外在小范围 (50nm) 的形貌图上可看到薄膜还是存在一些缺陷的,

后面将会讨论缺陷可能带来的影响。

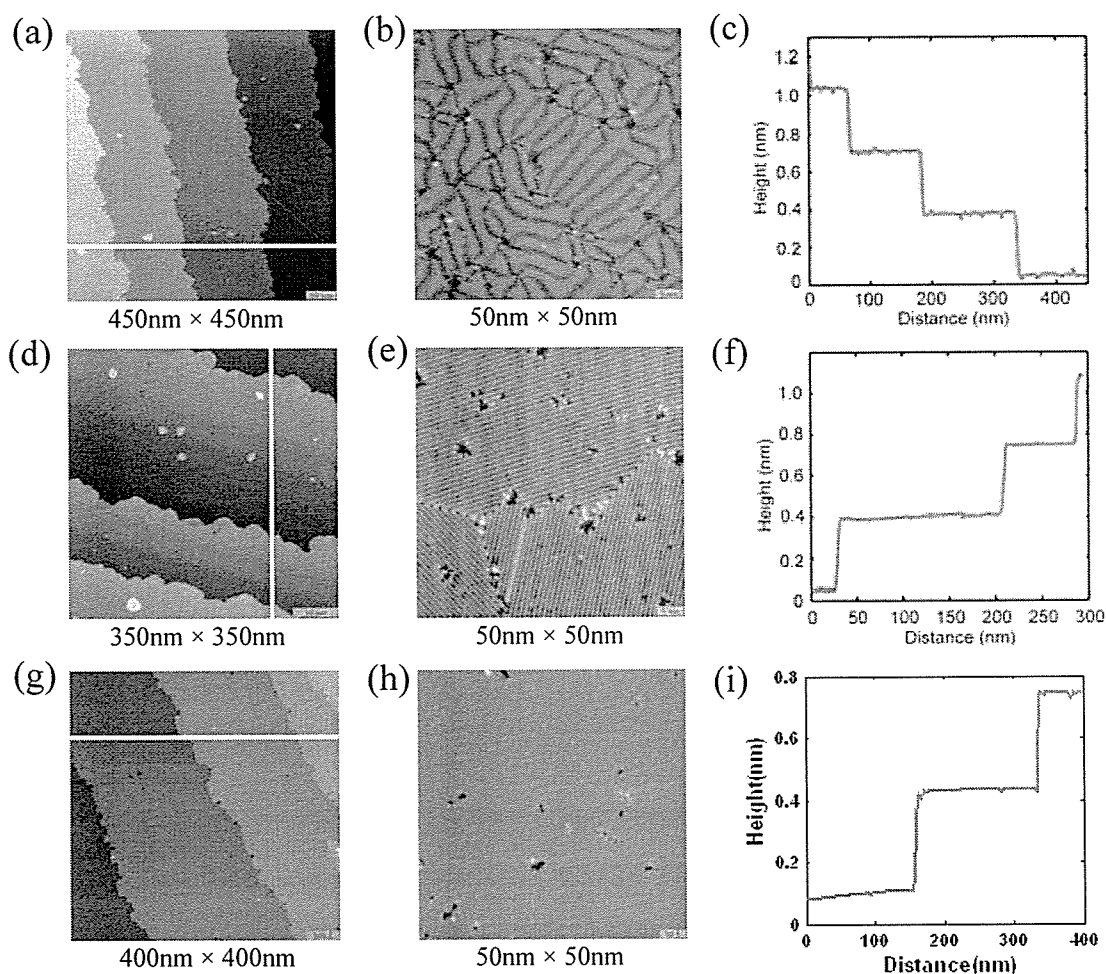


图 3.6 (a, b) Pb SIC 相的 STM 形貌相 (尺寸在图下方标明)。(c) 沿 (a) 中白色横线做的截面高度图。(d, e, f) $\text{Pb}\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 相的形貌图与截面图。(g, h, i) $\text{In}\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 相的形貌图与截面图。

3.2.3 薄膜超导能隙的测量

超导转变的最重要表现之一是超导能隙的出现,而隧道结实验是测定能隙宽度的直接方法[47,48]。在 STM 系统中,针尖、真空势垒和样品就构成了一个隧道结,隧道谱 (dI/dV) 直接反映了样品态密度的变化。通过 ^3He 制冷,我们的系统可以达到 0.4K 的低温,这时热运动能量降低到 0.1meV 以下,在良好的屏蔽各种电子学噪声后, dI/dV 谱的能量分辨率可接近 0.1meV[49]。

图 3.7 显示了在 0.4K 温度下,使用超导的 Nb (铌) 针尖在三种单原子层薄膜还有 Ag 膜上得到的 dI/dV 谱。Ag 膜上的谱 (红色) 反映了 Nb 针尖的超导能隙,其费米面处态密度为零而能隙外侧出现了态密度尖峰 (相干峰),这是典型

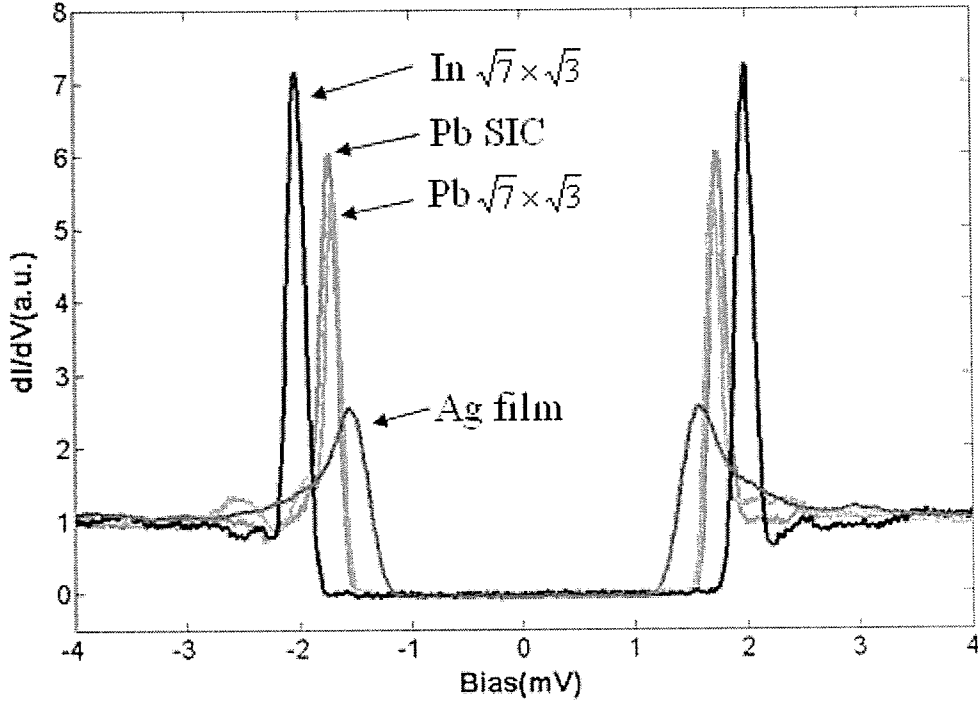


图 3.7 使用 Nb 针尖在分别在 $\text{In}\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ (蓝色), Pb SIC 相(洋红色), $\text{Pb}\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ (绿色)和 Ag 膜(红色)上得到的 dI/dV 谱, 温度 $T=0.4\text{K}$, $B=0\text{T}$ 。

的超导-绝缘体-金属 (SIN) 隧道过程。而三种单原子层薄膜上的谱线有了明显不同, 其能隙变宽而且两侧的相干峰变得更加尖锐。这说明薄膜的态密度中也出现了超导能隙, 此时的隧道结是超导-绝缘体-超导 (SIS) 结[48], 两个相干峰的位置在 $\pm(\Delta_{tip} + \Delta_{film})$ 处 (Δ_{tip} 和 Δ_{film} 分别是针尖和薄膜的超导能隙)。由 BCS 理论和单粒子隧穿过程, 我们可以拟合上述曲线来得到薄膜的超导能隙。根据 2.2

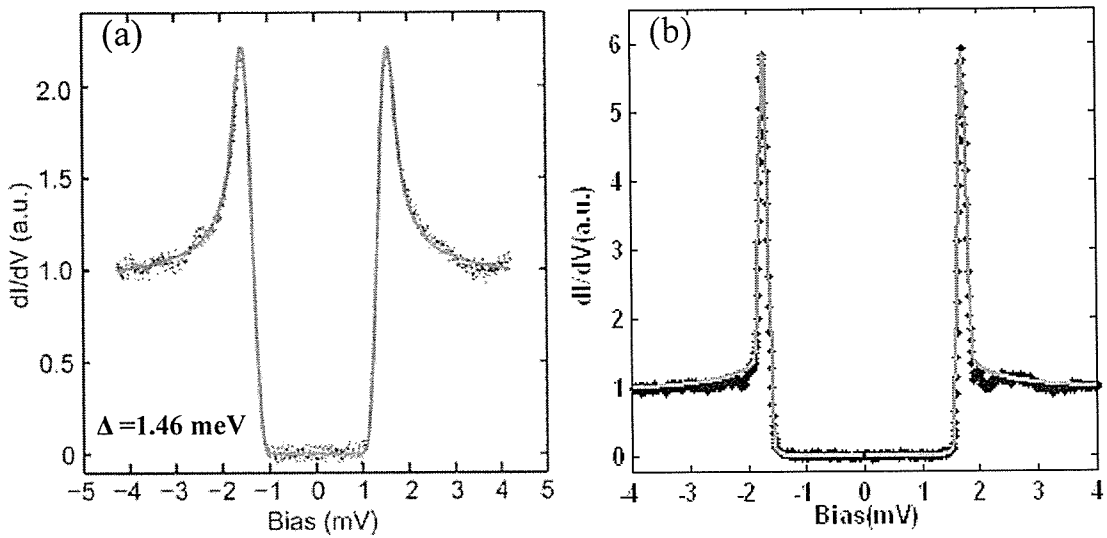


图 3.8 (a) Nb 针尖能隙的 BCS 拟合(蓝色点为实验数据, 红色为理论曲线)。(b) $\text{Pb}\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 相上 STS 谱的 BCS 拟合。

式有:

$$I(V) \propto \int_{-\infty}^{\infty} [f(E - eV) - f(E)] \rho_s(E - eV) \rho_t(E) dE \quad (3.1)$$

此时针尖和超导薄膜的态密度 ρ_t 和 ρ_s 都要用 BCS 超导态密度来描述, 即:

$$\rho(E) = \text{Re} \left[\frac{|E - i\Gamma|}{\sqrt{(E - i\Gamma)^2 - \Delta(T)^2}} \right] \quad (3.2)$$

其中 $\Delta(T)$ 为测量温度下的能隙值, Γ 为 Dynes 引入的准粒子寿命展宽因子[50](实验中热展宽外的其它展宽效应也可归入其中)。 $f(E) = \{1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]\}^{-1}$ 为费米分布函数, 包含了温度展宽效应。通过在 Ag 膜上的 STS 谱, 我们可以先拟合得到 Nb 针尖的 Δ 和 Γ , 因为此时 ρ_s 为常数(实际上还要考虑能隙的各向异性[51]), 然后将其代入 3.1 式并对 V 求微分, 即可拟合得到样品的 Δ 和 Γ 。图 3.8 给出了 Nb 和 Pb $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 的拟合曲线, 最后得到 $T=0.4\text{K}$ 下, 三种单原子层薄膜的 Δ 值分别为: $\Delta_{\sqrt{7} \times \sqrt{3} \text{In}} = 0.57\text{meV}$, $\Delta_{\text{SIC}} = 0.35\text{meV}$, $\Delta_{\sqrt{7} \times \sqrt{3} \text{Pb}} = 0.28\text{meV}$, 此时的 Γ 展宽因子均小于 0.01meV 。

低温下能隙的出现表明薄膜已发生超导相变, 为了研究能隙随温度的变化关系并得到转变温度 T_c , 我们对三种薄膜进行了变温实验。图 3.9 给出了不同温度下在 Pb SIC 相薄膜上的得到的 STS。其突出的特征是, 当温度在 1K 以上时, 相干峰的内侧出现了两个小峰(箭头所指)。随着温度的增加, 小峰的位置逐渐外移, 当温度高于 1.9K 时, 小峰消失。事实上, 这正是两个能隙不同的超导体组成的隧道结在较高温度时的行为[48]。如图 3.9 所示, 当温度升高时, 能隙较小(Δ_2)的超导体首先在能隙上方出现热激发的电子, 同时能隙下方出现等量的空穴。这样在隧穿过程中, 当偏压位于 $\pm(\Delta_1 - \Delta_2)/e$ 时, 这少量的热激发电子/空穴会参与隧穿, 出现局部电导峰值(图 3.9b)。偏压过了 $\pm(\Delta_1 - \Delta_2)/e$ 后电导又将变小, 并可能出现负微分电导。而当偏压到达 $\pm(\Delta_1 + \Delta_2)/e$ 时, 能隙外部电子参与隧穿, 并有着高的态密度, 微分电导出现极大值。对我们情况来说, Nb 针尖是能隙较大的超导体, Pb SIC 相是能隙较小的超导体。内外峰的位置即分别对应 $\pm(\Delta_{\text{Nb}} + \Delta_{\text{SIC}})/e$ 和 $\pm(\Delta_{\text{Nb}} - \Delta_{\text{SIC}})/e$ 。在变温过程中 ($0.4\text{K} \sim 1.9\text{K}$), Pb SIC 相的超导能隙不断变小, 小峰的位置即产生相应的移动。当温度高于 1.9K 时, Pb SIC 的能隙变为零, 说明其转变温度在 1.9K 附近。

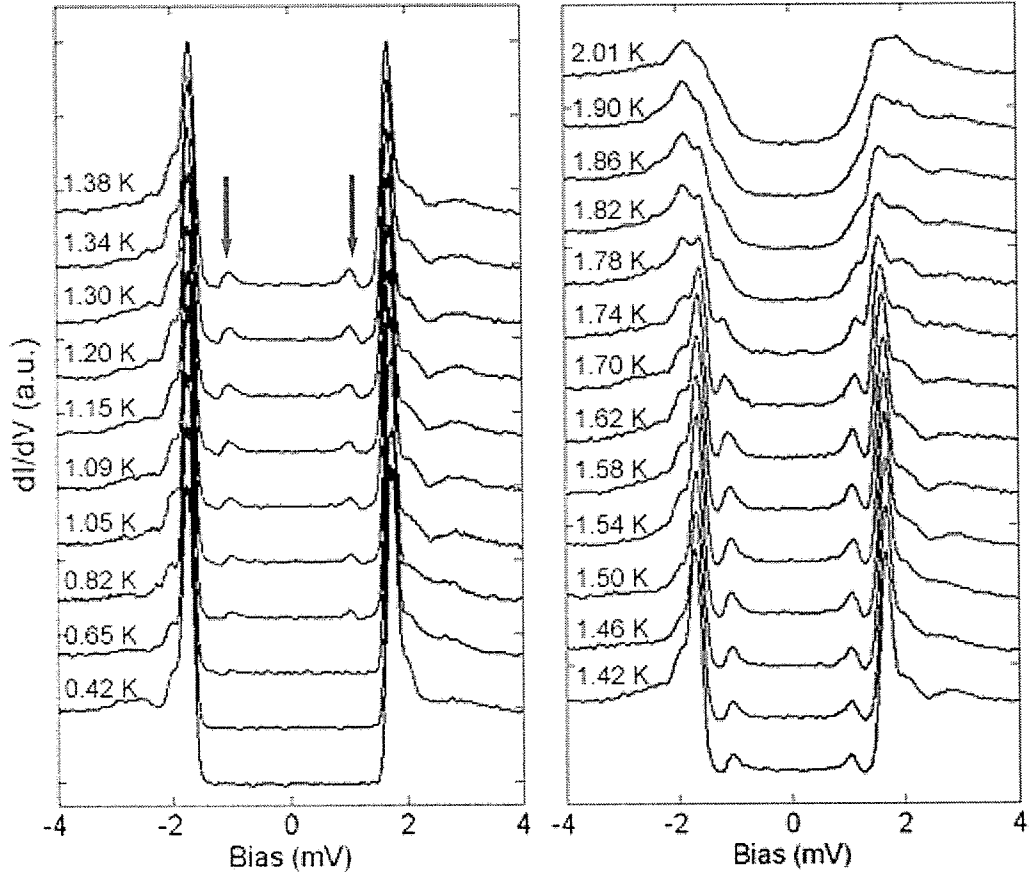


图 3.9 Pb SIC 相变温下的隧道谱, 做谱条件 $V=10\text{mV}$, $I=0.2\text{nA}$, $\Delta V=50\mu\text{V}$ 。

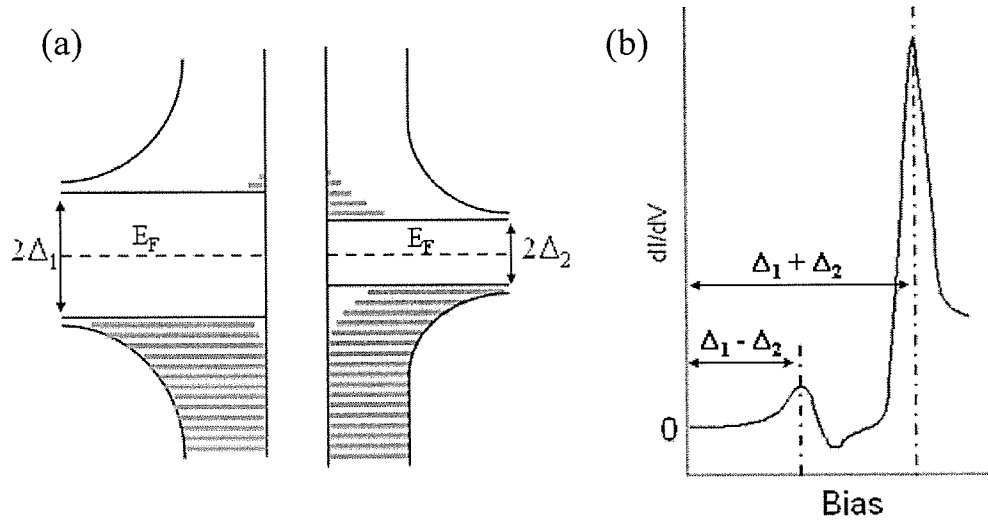


图 3.10 (a)超导能隙外部热激发的电子和空穴, 红色表示电子占据态。(b)热激发在 $\Delta_1 - \Delta_2$ 处引起的电导峰 (根据实验曲线所绘)。

上面定性描述了 Pb SIC 薄膜变温实验的结果, 要精确得到其转变温度 T_c 和零温超导能隙 $\Delta(0)$, 还需要利用 BCS 能隙方程[6]进行拟合。在 BCS 理论中, 归

一化能隙 $\Delta(T)/\Delta(0)$ 是 T/T_c 的普适函数，有：

$$\ln \left[\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \right] = -2 \int_0^\infty dx \frac{1}{\sqrt{x^2 + (e\pi^{-\gamma})^2 \left[\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \frac{T}{T_c} \right]^2}} \times \frac{1}{\exp \sqrt{x^2 + (e\pi^{-\gamma})^2 \left[\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \frac{T}{T_c} \right]^2} + 1} \quad (3.3)$$

数值求解上式即可得到归一化的 $\Delta(T)$ 与 T 的关系曲线。拟合时先用 3.1 式得到各温度下的能隙值 $\Delta(T)$ ，然后再利用上式得到的理论曲线拟合 $\Delta(0)$ 与 T_c 。图 3.11 给出了 Pb SIC 薄膜的拟合结果， T_c 为 1.83K， $\Delta(0)$ 为 0.35meV。能隙随温度的变化关系十分符合 BCS 理论。BCS 比率 $2\Delta(0)/k_B T_c$ 为 4.4，和 Pb 体材料几乎相同。

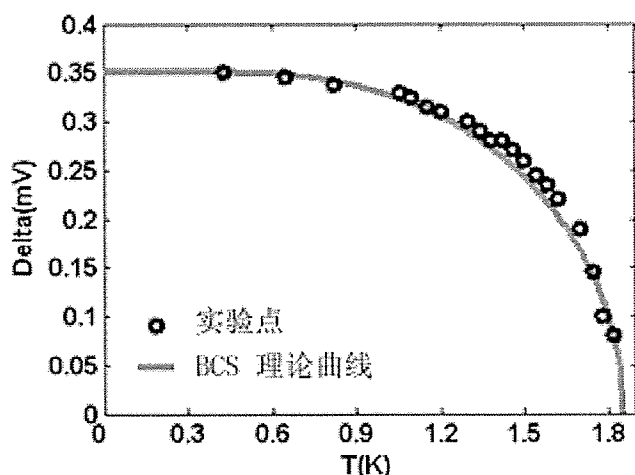


图 3.11 Pb SIC 相的能隙随温度的变化关系。

一般认为 BCS 比率标志着超导体电声耦合的强弱，因而单层 Pb SIC 薄膜仍然是强耦合超导体。

$\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ Pb 膜和 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ In 膜的变温 STS 谱和 BCS 拟合的结果如图 3.12 所示，可以看到谱线的基本特征与 Pb SIC 相薄膜相同，只是 T_c 与 $\Delta(0)$ 的值不同。对于 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ Pb 膜， $T_c = 1.52\text{K}$ 、 $\Delta(0) = 0.27\text{meV}$ （略低于 Pb SIC 相）， $2\Delta(0)/k_B T_c$ 为 4.12。对于 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ In 膜， $T_c = 3.14\text{K}$ ， $\Delta(0) = 0.57\text{meV}$ ， $2\Delta(0)/k_B T_c = 4.16$ 。值得注意的是 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ In 的 T_c (3.14K) 已接近 In 体相的数值 (3.4K)，这是出乎意料的。因为对于 Pb 来说，厚度降到两层之后其 T_c 就明显降低[30]，单层 SIC Pb 膜的 T_c 值更只有体相的 25%，而单层 In 膜 T_c 却可达体相的 90%。另外体相 In 的 BCS 比率为 3.6，因此通常认为 In 是弱耦合超导体，但 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ In 膜的 BCS 比率达到了 4.16，

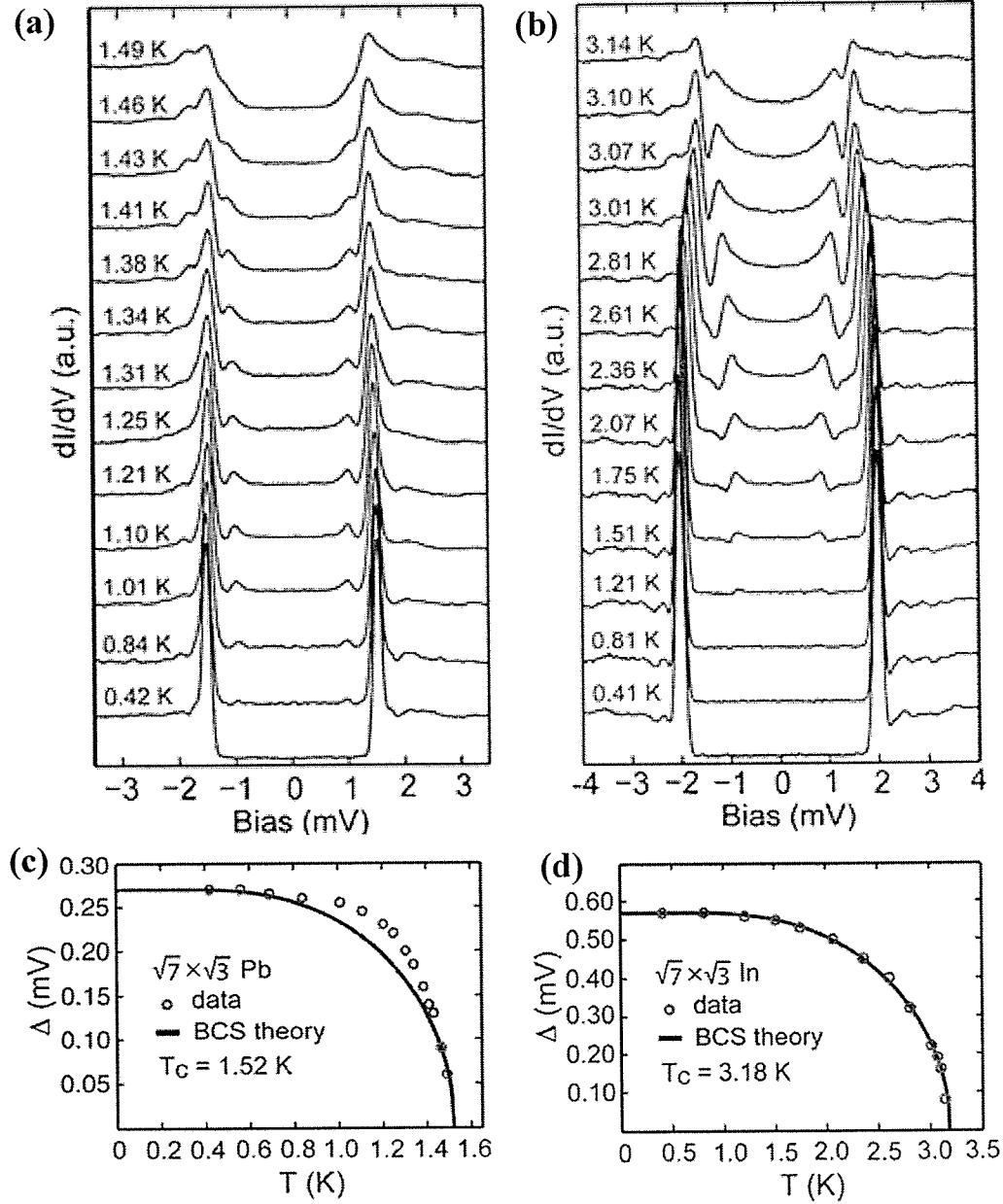


图 3.12 (a) $\text{Pb}\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 的变温隧道谱和 (c) 能隙与温度的关系。(b) $\text{In}\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 的变温隧道谱和 (d) 能隙与温度的关系。做谱条件 $V=10\text{mV}$, $I=0.2\text{nA}$, $\Delta V=50\mu\text{V}$ 。

说明其可能在向强耦合超导体转变。这些迹象预示单层 $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ In 膜上有超导增强效应, 如界面引起的电声耦合增强[52], 或者声子谱的变化[11, 12]。文献[35]给出了 $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ In 的光电子能谱测量, 发现其载流子密度反常增高并有大的平均自由程, 这也可能是其保持超导电性的原因。

另外为了排除超导针尖可能带来的其它效应(比如针尖距离样品非常近时引起约瑟夫森隧穿[53]或近邻效应), 我们还使用了非超导的 PtIr (铂铱) 针尖进行了能隙测量。图 3.13a 给出了用 PtIr 针尖在 Pb SIC 相和 $\text{Pb}\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 相上得到的隧

道谱，零偏压处同样可看到超导能隙。经过 BCS 拟合(利用 3.1 式, 此时 ρ_l 为常数)得到的 Δ 值和超导针尖所测的相符 (图 3.13c)。图 3.13b 是用 PtIr 针尖所测

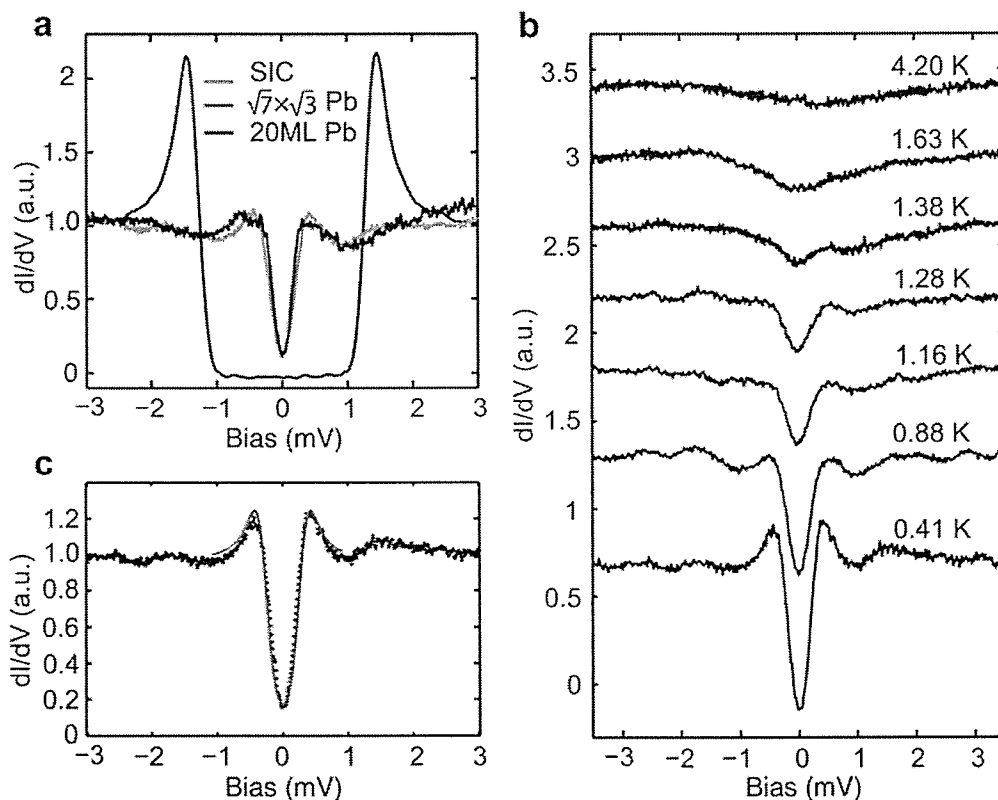


图 3.13 (a) 在 0.4K 下用 PtIr 针尖测量的 Pb SIC (红)、 $\text{Pb}\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ (蓝) 的隧道谱, 同时给出 20ML Pb 岛上的谱 (黑) 作为对比。(b) 用 PtIr 针尖做的变温测量。(c) Pb SIC 能隙的 BCS 拟合。

的 Pb SIC 相的变温隧道谱, 随温度的升高, 能隙不断减弱 (零偏压电导逐渐变大), 直至 T_c 以上能隙消失。另外从该图上可看出, 高温下的 dI/dV 谱线偏离标准 BCS 理论曲线较多, 这是 Si 衬底的态密度起伏带来的, 它给拟合带来了很大不便。当使用超导针尖时, 能隙特征明显, 受 Si 衬底影响较小而易于拟合, 这是我们选择采用 Nb 针尖的原因。

3.3 单原子层 Pb 膜中的磁通涡旋

零磁场下的隧道谱充分证明了能隙的出现, 这是超导转变的重要标志, 同时超导体还应有另外一个重要特征——抗磁性。对第一类超导体来说, 存在临界磁场 H_c 。当外磁场 H 小于 H_c 时, 超导体是完全抗磁的 (体内 $B=0$), 而当 $H \geq H_c$ 时, 超导态被完全破坏。体材料的 Pb 和 In 都是第一类超导体, 但实验表明[54], 当它们的厚度小于某一临界厚度 d_c 时 (Pb 膜的 d_c 为 250nm), 将转变为具有负

界面能的第二类超导体。此时如果垂直于样品表面外加磁场，并且强度高于下临界场 H_{c1} 时，磁场便会以量子化的磁通线形式 ($\Phi_0 = h/2e$) 进入超导体内部 (图 3.14) [55~58]。同时磁通线的周围激发出环形 (涡旋) 电流，磁通中心则转变为非超导的正常态。根据 GL 理论，磁通的尺度正比于相干长度 ξ_{GL} ，磁通的密度随着磁场增加而增加，直至达到上临界场 H_{c2} 时，整个材料转变为正常态。

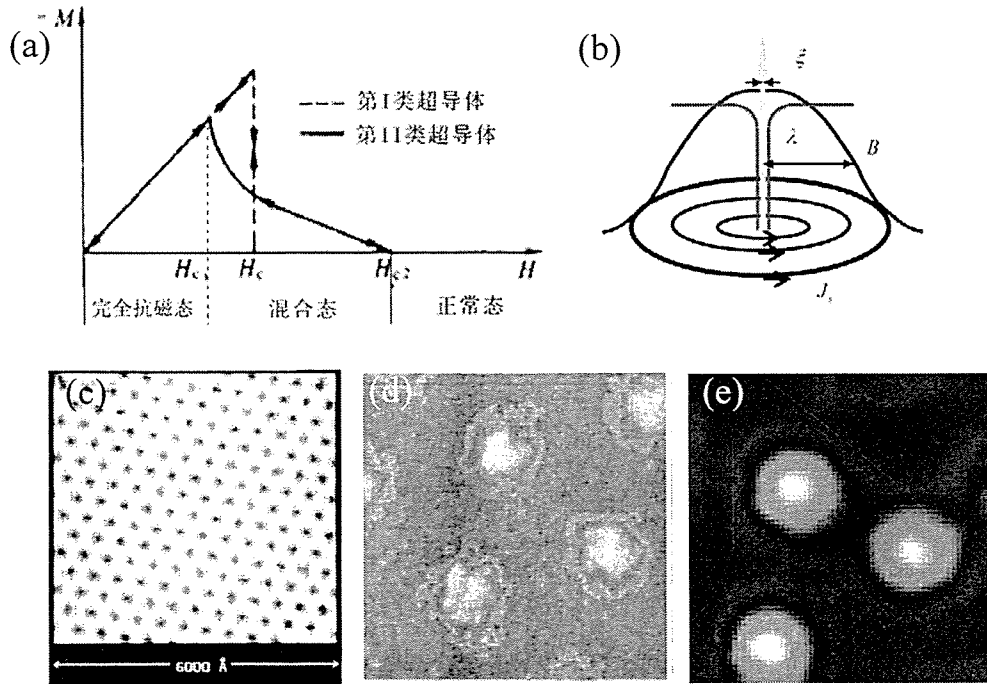


图 3.14 (a) 第一和第二类超导体的磁化曲线 (b) 量子化磁通涡旋的结构。(c) $NbSe_2$ 、(d) MgB_2 、和 (e) 12ML Pb 岛上利用 dI/dV 成像得到的磁通涡旋结构。

如果能在单原子层薄膜上观察到磁通涡旋的话，将是其具有超导电性的进一步证据，同时我们还能得到相干长度等信息。由于 Pb、In 等低温超导体的相干长度是较大的 (如对 12ML Pb 膜 $\xi = 50\text{nm}$ [58])，这样对磁通的观察要求薄膜大面积的均匀和平整，否则磁通将钉扎在缺陷和杂质附近难以看到。图 3.6 显示我们生长的单层 Pb 膜和 In 膜都是原子级平整的，但表面存在 Si 衬底带来的原子台阶，那么台阶会不会破坏薄膜的完整性呢？为了验证薄膜的均一性和检测一下这种二维体系中序参量的涨落，我们首先在零磁场下测量了超导能隙在空间上的变化。图 3.15b 给出了在 Pb SIC 膜 (a 图) 上所做的零偏压电导 (ZBC) 成像 (采用非超导的 PtIr 针尖，零偏压电导可反映能隙的大小)，图 3.15c 是在 a 图中随机选取的几个位置所做的隧道谱。

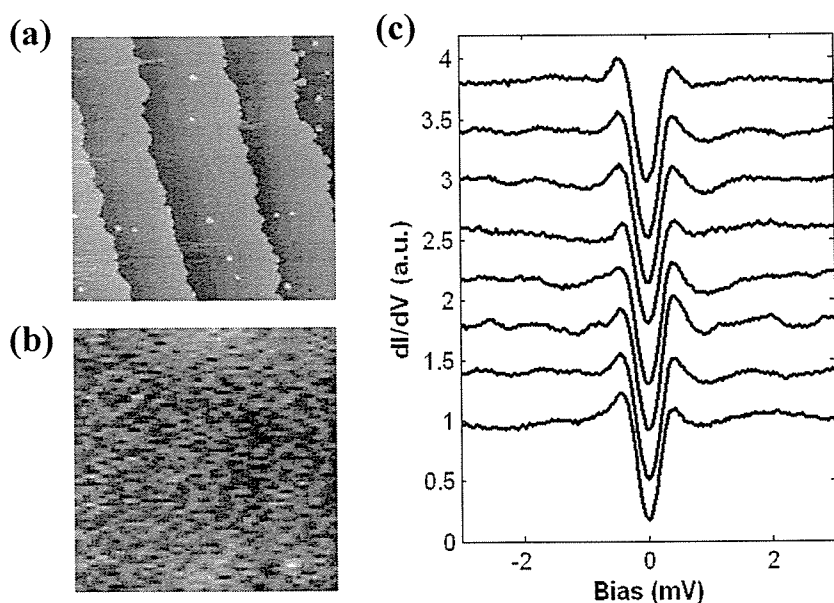


图 3.15 (a) Pb SIC 薄膜的 STM 形貌相, 扫描面积: $450\text{nm} \times 450\text{nm}$, (b) 在 (a) 图同样区域中做的零偏压电导成像, (c) 为在 (a) 图中随机选取 8 个位置所做的 dI/dV 谱。

从图中可看出, 虽然有单原子台阶和少量小岛存在, 但表面各处的超导能隙十分相似, 零偏压电导成像上也看不出台阶影响, 因此整个薄膜可认为是均一和连续的, 能隙的涨落也非常之小。接下来我们外加磁场对磁通涡旋进行了探测, 图 3.16(a~d) 显示了 0.06T 磁场下, 在薄膜上四个不同区域得到的零偏压电导成像, 所有区域均出现了明显的磁通点阵结构 (因为磁通中心是非超导的, 零偏压处态密度高而在图中显示为亮斑)。图 3.16 (e~h) 是薄膜同一区域在不同磁场下的磁通结构, 可看到随着磁场的增加, 磁通数目也在增加。当磁场增大到 0.12T 时, 已分辨不出单个磁通涡旋, 整个薄膜的超导电性都受到抑制, 说明此时磁场已接近上临界场。磁通涡旋的出现清晰的说明 Pb SIC 相单原子层薄膜是第二类超导体, 并且磁通没有明显的钉扎现象, 进一步体现出薄膜的完整和均一性。

为了精确得到 Pb SIC 相的上临界磁场 H_{c2} , 我们选定了薄膜上远离磁通中心的一点的做了变磁场测量。图 3.17a 给出了不同磁场下的归一化隧道谱, 可以看到超导能隙随磁场的增加也逐渐减弱。通过线性拟合 ZBC 的值, 得到能隙为零时的磁场值为 0.14T , 即上临界场 H_{c2} 。根据 GL 理论, 磁通的尺寸正比于超导相干长度, 一般可认为磁通半径等于相干长度 ξ_{GL} , 得到 $H_{c2}(T) = \Phi_0 / 2\pi\xi_{GL}^2(T)$ 。

由上式估算出 0.4K 下的 $\xi_{GL}=49\text{nm}$ ，小于 Pb 体相的数值 83nm。

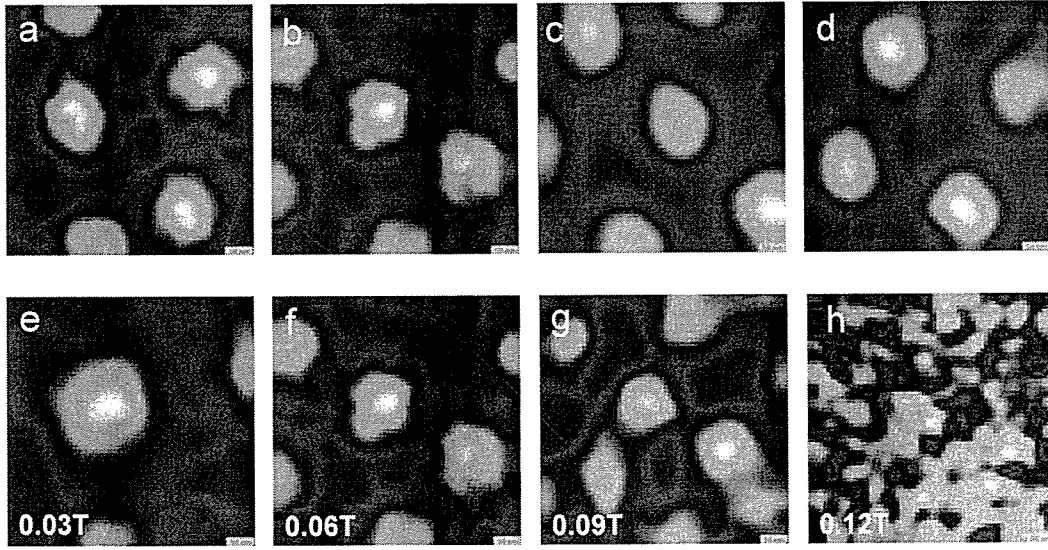


图 3.16 (a~d) 0.06T 磁场下，在薄膜不同区域所做的零偏压电导成像，扫描面积：450nm x 450nm， $V=10\text{mV}$ ， $I=0.2\text{nA}$ ， $\Delta V=0.1\text{mV}$ 。(e~h) 不同磁场下做的零偏压电导成像，扫描条件同上。

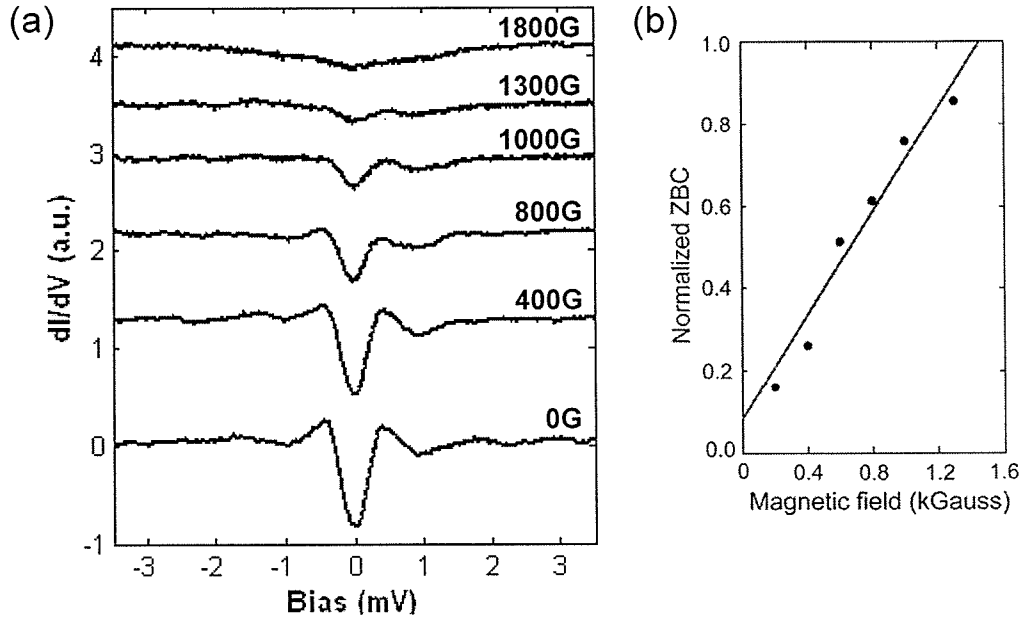


图 3.17 (a) Pb/SiC 相在不同磁场下的隧道谱（做谱点远离磁通中心）。(b) 各磁场下的归一化零偏压电导(ZBC)值，直线为线性拟合，ZBC=1 时给出上临界场为 0.14T。

下面看一下单磁通附近能隙的变化情况。图 3.18b 显示了在 0.03T 磁场下测到的单个磁通涡旋，因为此时磁通间的平均距离为 280nm，远大于相干长度（体相为 83nm），所以该磁通可认为是孤立的（如磁通距离过近将产生互作用）。如

图 3.18a, 在远离距磁通中心 105nm 处, 隧道谱显示出了良好的超导能隙。当位置逐渐靠近磁通中心时, 能隙逐渐变窄和变浅, 直到中心位置上能隙基本为零, 超导完全被抑制。这里涡旋中心的隧道谱在零偏压处没有出现类似于 NbSe₂ 的隧穿电导峰[55], 表明这时的 Pb SIC 薄膜是处于脏(dirty)极限下的超导体, 其电子平均自由程 l 小于相干长度[59]。因为薄膜只有单原子层厚, 来自于界面和缺陷(包括畴界)的散射势必造成电子自由程的减小, 这是容易理解的。

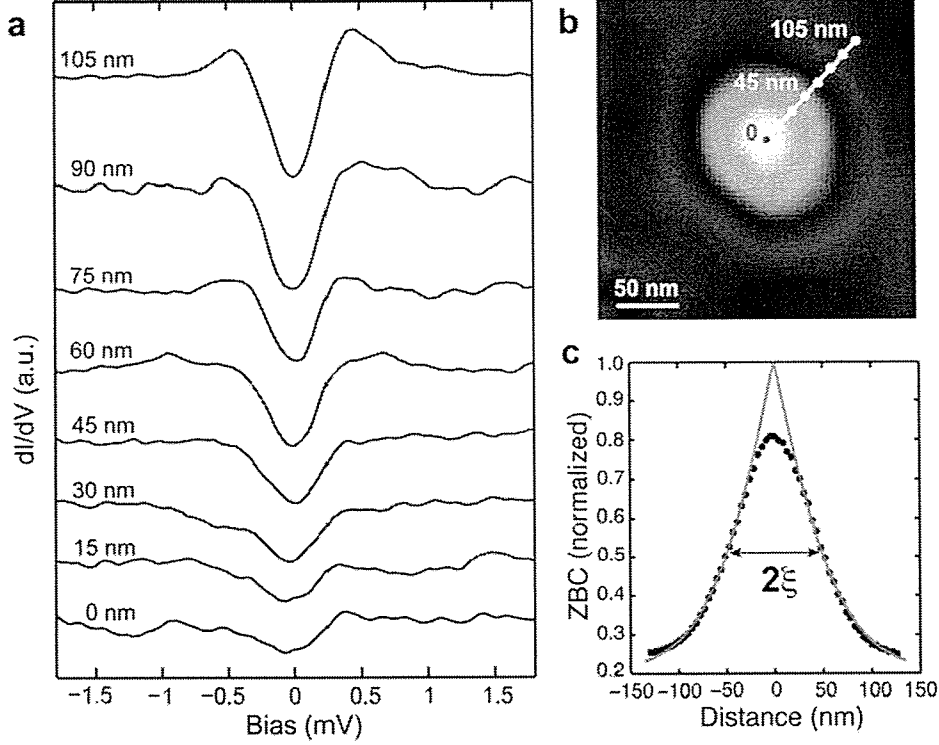


图 3.18 (a) 在 (b) 中的单个磁通附近测到的隧道谱。(c) 用 3.4 式拟合相干长度, 红色为理论曲线, 蓝色的点是从 (b) 图中获得的归一化零偏压电导。

根据磁通周围能隙的变化也可以得到相干长度 ξ_{GL} 。由 GL 方程, 正常态与超导态分界面上序参量的变化为[60]: $f(x) = \tanh(x/\sqrt{2}\xi_{GL})$ 。由于序参量(即能隙)的大小难以准确拟合, 我们这里采用了文献[61]里的方法, 即认为归一化 ZBC 的值与序参量呈线性关系, 得到:

$$\sigma(r,0) = \sigma_0 + (1 - \sigma_0) \times [1 - \tanh(r/\sqrt{2}\xi_{GL})] \quad (3.4)$$

其中 σ_0 为远离磁通中心的归一化零偏压电导, r 为测量点与磁通中心的距离。拟合的结果见图 3.18c, 得出相干长度 $\xi_{GL} = 45\text{nm}$, 与上临界场推算结果相符。另外, 对于脏极限下 ($l \ll \xi$) 的超导体, 自由程 l 与相干长度 $\xi(T)$ 的关系为[62]:

$$\xi(T) = 0.855(\xi_0 l)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

其中 T 为测量温度(0.4K), ξ_0 为零温下的相干长度, 它可近似由关系式 $\xi_0^{film} T_c^{film} = \xi_0^{bulk} T_c^{bulk}$ 得到[63]。由 3.5 式计算可得 Pb SIC 膜的平均自由程为 6.5nm, 这明显小于较厚的 Pb 膜(20~30nm)[58], 说明电子受到了更多来自界面、缺陷或畴界散射。

3.4 单原子层 Pb 膜角分辨光电子谱的测量

隧道谱和磁通涡旋的测量表明, 单原子层的 Pb 膜和 In 膜仍然是超导体, 但我们还需要从电子结构上来了解它们保持超导电性的原因。因为单层 Pb 薄膜是大面积有序的, 并且可以做成单晶膜, 我们利用角分辨光电子谱 (ARPES) 研究了它们的能带结构, 并且得到了 Pb SIC 膜的电声耦合常数 λ 。

ARPES 试验是在 Omicron 公司的超高真空 MBE、低温 STM 和 Scienta 公司的角分辨光电子能谱仪的联合系统上完成的。我们主要针对 SIC 相 Pb 膜进行了测量, 其制备方法与 3.2.2 节完全相同。图 3.19a 给出了 Pb SIC 相沿着 $\bar{\Gamma}-\bar{M}(\bar{\Gamma}-\bar{K}'-\bar{M}')$ 方向的光电子能谱 (测量温度 30K)。其中 $\bar{\Gamma}$, $\bar{M}$, $\bar{K}$ 和 $\bar{\Gamma}$, $\bar{M}'$, $\bar{K}'$ 分别代表了 Si(111)表面 1×1 和 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 布里渊区的高对称点(图 3.19b)。图中显示有两条抛物线状的能带 (中心分别在 $0.62\text{\AA}^{-1}$ 和 $1.26\text{\AA}^{-1}$, 也即 $\bar{K}'$ 点) 穿过了费米面, 并且位于 Si 的价带边缘之上, 因而它们外延 Pb 原子层形成的表面能带。另外, 沿着 $\bar{\Gamma}-\bar{K}(\bar{\Gamma}-\bar{M}'-\bar{\Gamma})$ 方向的角分辨光电子谱可以观察到另外的

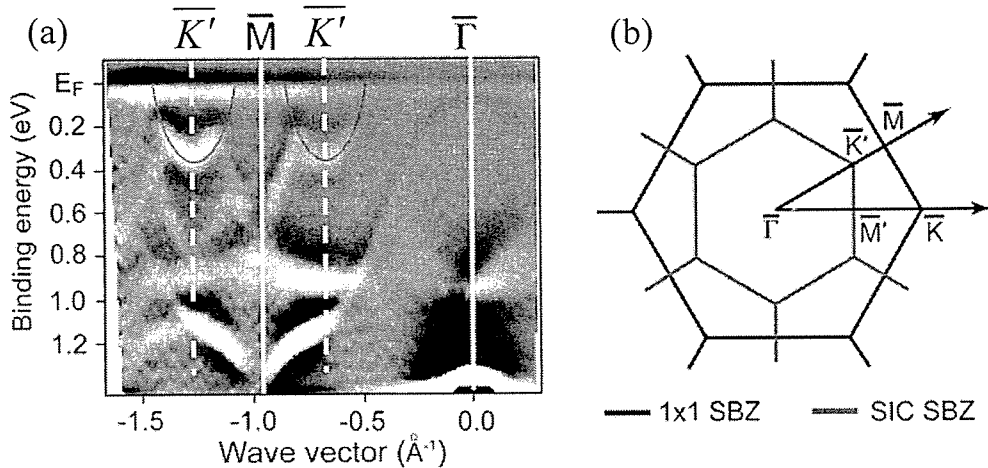


图 3.19 Pb SIC 相的 ARPES 谱。(a) 沿 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 方向的能带结构, 红色曲线示出抛物线形的近自由电子能带。(b) Pb SIC 相 (红色) 和 Si(111) (黑色) 的表面布里渊区。

抛物线状能带，中心位于 $\bar{\Gamma}$ 点和 $\bar{K}$ ($\bar{\Gamma}'$) 点上。这些抛物线状能带说明 SIC 相具有接近二维电子气的能带结构，在 $\bar{\Gamma}'$ 点和 $\bar{K}'$ 点处分别有一个电子袋，因此在原子排布上 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期起了一定作用。

另外 Rotenberg 和 Yeom 等曾对 $\text{In}\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ ， $\text{Pb}\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 以及 $\text{Pb } 14 \times \sqrt{3}$ (很接近 SIC 相) 的能带结构做过全面的 ARPES 研究[35,64]，并给出了三种薄膜完整的二维费米面轮廓 (图 3.20)。文献[64]指出，对于这两种 Pb 膜，虽然费米面都有复杂的结构，但基本特征都可用相互嵌套的圆形自由电子气费米面来描述 (图 3.20b,d)，而 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 或 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期只起到较弱的调制作用。我们知道费米圆的大小反映了表面电子气密度，通过测量，他们发现 Pb 膜的费米圆正好对应每个 Pb 原子贡献 4 个价电子，然后减掉与 Si 原子成键的一小部分。薄膜内的原子间仍然是以金属键结合的，因此我们把这两种 Pb 膜看做单原子层金属膜是完全合理的。 $\text{In}\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 的能带结构与 Pb 膜类似，不同之处是其费米面形状更接近于自由电子，而且能带尖锐、展宽很小，这说明它与衬底的耦合是很弱的 (体现在图 3.20f 中 $\text{In}\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 的费米面距 Si 价带顶较远，有 0.4eV)。另外能带展宽给出 $\text{In}\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 的平均自由程在 15nm 以上，显著高于 Pb SIC 膜的 6.5nm。这些都

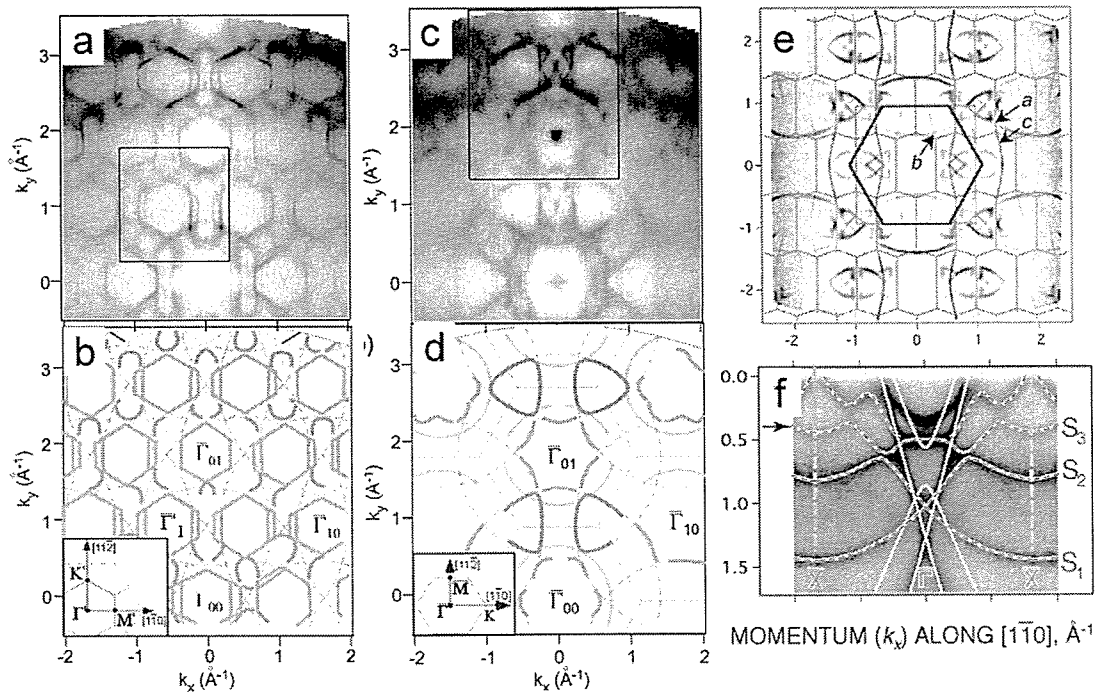


图 3.20 (a) $\text{Pb}14 \times \sqrt{3}$ (SIC 相) 费米面处光电子强度的成像。(b) 由 (a) 图得到的费米面结构。(c,d) $\text{Pb}\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 的费米面结构。(e) $\text{In}\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 的费米面结构。(f) $\text{In}\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ $[110]$ 方向的能带结构，箭头示出了 Si 的价带顶。

说明 $\text{In}\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 膜所受的衬底散射要弱于 Pb 膜，其载流子有较高的迁移率。这很可能是 $\text{In}\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 膜能保持较高 T_c 的原因之一。而单层 Pb 膜则是较多地受到了衬底散射影响使得 T_c 降低。

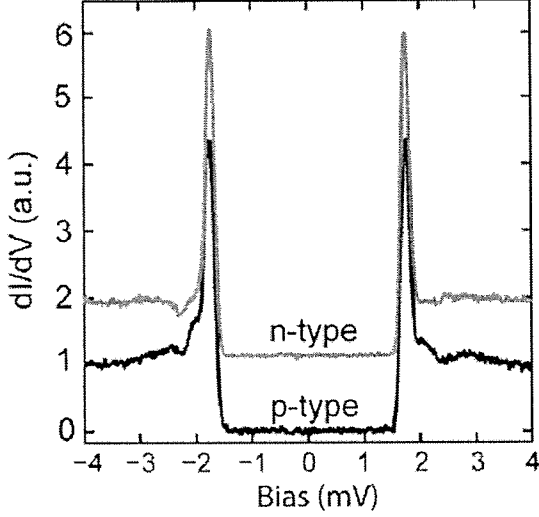


图 3.21 在不同掺杂类型的 Si (111) 衬底上生长的 Pb SIC 相的 dI/dV 谱。红色曲线：n 型，蓝色曲线：p 型。

另外我们还考虑了 Si 衬底对单层金属膜的掺杂效应，因为它可能引起膜内载流子浓度变化和产生空间电荷层。为此我们比较了生长在不同掺杂类型 Si(111)衬底上的薄膜。图 3.20 给出了在 p 型重掺杂 ($4\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 和 n 型轻掺杂 ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) 的 Si 衬底生长的 Pb SIC 的隧道谱 (利用同一个 Nb 针尖获得)。可以看出二者的能隙几乎完全一致，这排除了掺杂效应和接触势垒的影响，超导电性只起源于 Pb 薄膜 (包括 Pb/Si 界面) 本身。

目前看来，三种单原子层薄膜都可以看作高密度的二维自由电子气。而对于超导电性而言，库伯对的形成还要依赖于电子和声子相互作用。在更完整描述超导电性的强耦合理论中[7]，电声耦合常数 λ 是决定 T_c 的主要因素。已有研究表明，不同材料间界面的晶格势突变可以使 λ 得到增强[52]。我们的单层金属膜正是 (也仅是) 一层有序的金属半导体界面，而且由于 Pb、In 和 Si 不互溶，其界面过度是非常尖锐的，很有利于界面效应的体现。为此我们利用变温 ARPES 测量了 Pb SIC 相的电声耦合常数 λ 。方法是利用下式[65]：

$$\lambda = \frac{1}{2\pi k_B} \frac{d\Delta E}{dT} \quad (3.6)$$

其中 ΔE 是某一能带随温度的展宽。该式来源于温度的升高会使晶格对电子的散射增强，从而引起能带的展宽，而能带展宽随温度的变化率就正比于 λ 。图 3.22(a) 给出了 SIC 相的变温 ARPES 谱，可以看出随温度升高，谱峰逐渐被展宽同时强度变弱。图 3.22(b)给出了用洛仑兹峰形拟合得到的谱峰半高宽随温度的关系，同时给出 4ML Pb 膜结果作为比较。通过曲线的斜率可得 Pb SIC 的 λ 为 1.07 ± 0.13 ，这相对于以往较厚的 Pb 膜的值 ($\lambda < 0.9$) [66]有了较大提高，很可能是来

自界面的贡献。而根据 λ 的另一个表达式[7]:

$$\lambda = 2 \int_0^{\infty} \alpha^2(\omega') F(\omega') / \omega' d\omega' \quad (3.7)$$

(其中 $\alpha^2(\omega)$ 表示电子与频率为 ω 的声子的耦合强度, $F(\omega)$ 为声子谱), λ 的变化一般意味着声子谱 $F(\omega)$ 的改变。因为 Pb SIC 相只有表面 Pb 原子, 还有部分 Pb 原子与衬底 Si 成键, 其声子谱必然不同于体相 Pb[67]。因此我们说界面的存在使得 λ 增加, $\ln \sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 的向强耦合超导体转变也可能起源于此, 当然声子谱的具体变化还需要完整的第一原理计算才能获得。

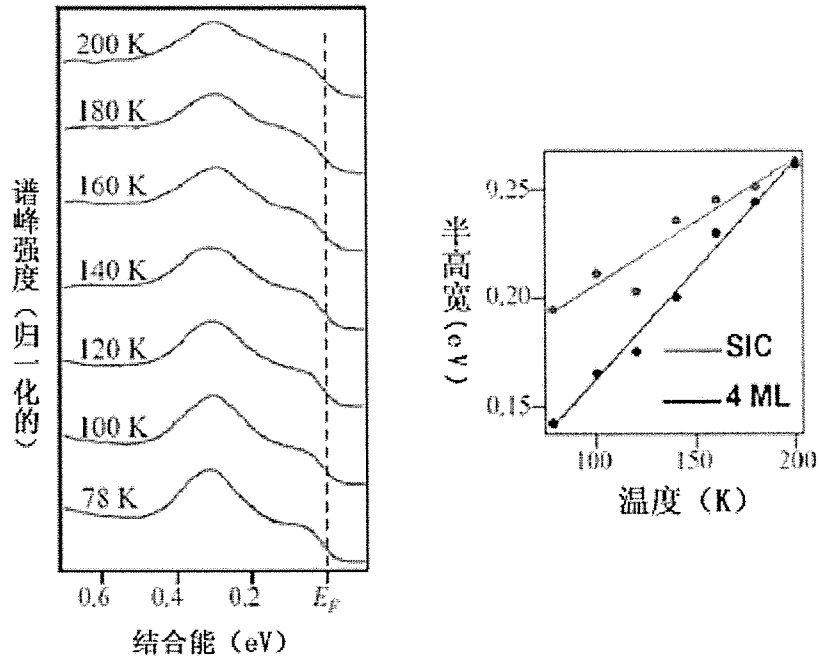


图 3.22 在不同掺杂类型的 Si (111) 衬底上生长的 Pb SIC 相的 dI/dV 谱。红色曲线: n 型, 蓝色曲线: p 型。

通过 ARPES 的实验我们可以说: 单原子层 Pb 和 In 膜具备超导电性首先是因为它们仍具有高密度的自由电子做载流子, 这是有序的晶格和低的缺陷密度所保证的, 然后 Si 衬底带来的界面提供和增强了电声子耦合。这些特点使单原子层超导体区别于以往报导的 Pb 薄膜体系[24~30], 后者的超导机制更多的是来自于薄膜自身。

3.5 本章小结

在本章中, 我们利用极低温 STM 证明了只有单原子层厚的 Pb SIC, $\text{Pb}\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 和 $\text{In}\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 薄膜仍然是 BCS 超导体。变温隧道谱给出它们的转变温度分别为 1.83K, 1.52K, 3.14K。通过测量磁通涡旋, 我们发现 Pb SIC 相是典型的第二类超导体, 其相干长度为 45nm, 还发现其电子平均自由程较小, 是属于脏极限下的超导体。通过 ARPES 测量, 我们发现 Pb SIC 相具有类自由电子的能带结构, 并发现其电声耦合常数 λ 为 1.07, 显著高于一般 Pb 薄膜的 λ 值。这些现象说明 Si (111) 衬底的存在对超导电性的产生起了重要作用: 它首先给与了结构支撑, 保证了二维极限下单原子层薄膜的稳定存在, 抑制了热涨落对超导序参量的破坏; 更重要的是金属/半导体界面的存在增强了电声子的耦合, 这是单原子层超导体区别于一般超导薄膜的重要特征[68]。

参考文献:

- [1] A. I. Shalnikov, *Nature* (London) **142**, 74 (1938)
- [2] W. Buckel, R. Hilsch, *Z. Physik*, **132**, 420 (1952)
- [3] V. L. Ginzburg, *Phys. Lett.* **13**, 101 (1964)
- [4] W. A. Little, *Phys. Rev. A* **134**, 1414 (1964)
- [5] V. L. Ginzburg, *Sov. Phys.-Usp.* **13**, 335 (1970)
- [6] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957)
- [7] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968)
- [8] M. Strongin, O.F. kammerer, J. E. Crow, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1320 (1968)
- [9] M. strongin, O. F. Kammerer, *J. Appl. Phys.* **39**, 2509 (1968)
- [10] M. H. Cohen, D. H. Douglass, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 118 (1967)
- [11] J. M. Dickey, A. Paskin, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1441 (1968)
- [12] T. T. Chen, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 526 (1969)
- [13] G. Bergmann, *Phys. Rep.* **27**, 159 (1976)
- [14] D. Allender, J. Bray, J. Bardeen, *Phys. Rev. B.* **7**, 1020 (1973)
- [15] N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **176**, 250 (1968)
- [16] P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **158**, 383 (1967)
- [17] J. M. Kosterlitz, D. J. Thouless, *J. Phys. C.* **6**, 1181 (1973)
- [18] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958)

- [19] E. Abrahams, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 6730 (1979)
- [20] D. B. Haviland, Y. Liu, A. M. Goldman, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2180 (1989)
- [21] A. M. Goldman, N. Markovic, *Phys. Today* **51**, 39 (1998)
- [22] A. R. Smith, *et al.*, *Science* **273**, 226 (1996)
- [23] A. Crottini, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1527 (1997)
- [24] Y. Guo, *et al.*, *Science* **306**, 1915 (2004)
- [25] M. M. OZER, *et al.*, *Nat. Phys.* **2**, 173 (2006)
- [26] D. Eom, S. Qin, M. Y. Chou, C. K. Shih, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027005 (2006)
- [27] T. Nishio, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 113115 (2006)
- [28] A. A. Shanenko, M. D. Croitoru, F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **75**, 014519 (2007)
- [29] T. Nishio, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 167001 (2008)
- [30] S. Y. Qin, J. D. Kim, Q. Niu, C. K. Shih, *Science* **324**, 1314 (2009)
- [31] C. M. Wei, M. Y. Chou, *Phys. Rev. B* **66**, 233408 (2002)
- [32] C. Brun, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 207002 (2009)
- [33] N. Reyren, *et al.*, *Science* **317**, 1196 (2007)
- [34] S. Hasegawa, *et al.*, *Prog. Surf. Sci.* **60**, 89 (1999)
- [35] E. Rotenberg, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 246404 (2003)
- [36] I. Barke, *et al.*, *Solid. State. Communi* **142**, 617 (2007)
- [37] L. Seehofer, G. Falkenberg, D. Daboul, R. L. Johnson. *Phys. Rev. B* **51**, 13503 (1995)
- [38] K. Horikoshi, X. Tong, T. Nagao, S. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **60**, 13287 (1999)
- [39] C. Kumpf, *et al.*, *Surf. Sci.* **448**, L213 (2000)
- [40] S. Brochard, *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 205403 (2002)
- [41] M. Hupalo, *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 161410 (2002)
- [42] T. L. Chan, *et al.*, *Phys. Rev. B* **68**, 045410 (2003)
- [43] M. Hupalo, J. Schmalian, M. C. Tringides. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 216106 (2003)
- [44] S. Stepanovsky, *et al.*, *Surf. Sci.* **600**, 1417 (2006)
- [45] J. Kraft, S. L. Surnev, F. P. Netzer, *Surf. Sci.* **340**, 36 (1995)
- [46] J. Kraft, M. G. Ramsey, F.P.Netzer, *Phys. Rev. B* **55**, 5384 (1997)
- [47] I. Giaever, K. Megerle, *Phys. Rev.* **122**, 1101 (1961)
- [48] I. Giaever, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 464 (1960)
- [49] S. H. Ji. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 226801 (2008)
- [50] R. C. Dynes, V. Narayanamurti, J. P. Garno, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1509 (1978)
- [51] G. I. Rochlin, *Phys. Rev.* **153**, 513 (1967)

- [52] D. A. Luh, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 256802 (2002)
- [53] O. Naaman, W. Teizer, R. C. Dynes. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 097004 (2001)
- [54] G. J. Dolan, J. Silcox, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 603 (1973)
- [55] H. F. Hess, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 214 (1989)
- [56] I. Maggio-Aprile, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2754 (1995)
- [57] M. R. Eskildsen, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 187003 (2002)
- [58] Y. X. Ning, *et al.*, *Euro. Phys. Lett.* **85**, 27004 (2009)
- [59] Ch. Renner, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1650 (1991)
- [60] 张裕恒 《超导物理》(第三版, 中国科学技术大学出版社, 2009)
- [61] N. Bergeal, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 077003 (2006)
- [62] L. P. Gorkov, *J. Exp. Theor. Phys.*, U. S. S. R., **10**, 593, 998 (1960)
- [63] M. M. Ozer, J. R. Thompson, H. H. Weitering, *Phys. Rev. B* **74**, 235427 (2006)
- [64] W. H. Choi, *Phys. Rev. B* **75**, 075329 (2007)
- [65] B. A. McDougall, T. Balasubramanian, E. Jensen, *Phys. Rev. B* **51**, 13891 (1995)
- [66] Y. F. Zhang, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 096802 (2005)
- [67] F. Yndurain, M. P. Jigato, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 205501 (2008)
- [68] T. Zhang, *et al.*, *Nat. Phys.* **6**, 104 (2010)

第四章 拓扑绝缘体 $\text{Bi}_2\text{Te}(\text{Se})_3$ 表面态的 STM 研究

拓扑绝缘体是一类由自旋-轨道耦合效应导致的新的物质形态，它体内具有类似绝缘体的能隙，而表面或边缘却具有无能隙的表面态。与一般贵金属或半导体的表面态不同的是，拓扑绝缘体的表面态是体系的拓扑序在界面上改变而产生的，受时间反演对称性的保护，是始终存在的。由于表面态中的电子是自旋分辨的，即自旋与动量之间保持一定的手性关系，其遇到非磁性杂质时不会受到背散射。因此二维体系中拓扑绝缘体可用来实现量子自旋霍尔效应[1-8]。

最近，一类新的三维拓扑绝缘体材料 Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 的出现引发了人们的研究热潮[9, 10]。理论上它们的表面态也具有上述特征，相关的实验研究正在迅速展开[10~15]。在本章的工作中，我们首先利用超高真空 MBE 制备了高质量的 Bi_2Te_3 和 Bi_2Se_3 薄膜，然后利用低温 STM 观察到了 Bi_2Te_3 表面态形成的电子驻波和 Bi_2Se_3 表面态的朗道量子化，为拓扑绝缘体表面态的存在及其拓扑性提供了实验证据。

4.1 研究背景

2009 年，中科院物理所的 Z. Fang 组与斯坦福 S. C. Zhang 组合作，预言五六族化合物 Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 是三维拓扑绝缘体[9]。这些重元素化合物原先被人们用作热电半导体，但经过了考虑自旋轨道耦合和能带翻转的计算后，人们发现其能隙之中出现了金属性的表面态。晶体结构上该类化合物均属六角（菱形）晶系，空间群 D_{3d}^5 ($R\bar{3}m$)，图 4.1a 以 Bi_2Te_3 为代表给出了示意图。晶体的(111)面具有六角密排结构，而 c 方向上呈现层状结构，该方向每个原胞含有 5 层原子（3 层 Te 和 2 层 Bi，中间 Te 层与两边的 Te 层不等价）。原胞内的原子层之间以强的共价键连接，但相邻原胞之间的 Te-Te 面键和较弱，使其成为易解理面（后面提到的 ARPES 实验的样品都是按此面解理的）。该类晶体的晶格常数也十分接近，对于 Bi_2Te_3 ，面内晶格常数 a 为 0.438nm，c 方向为 0.94nm。图 4.1c 给出了其体相布里渊区和(111)面的投影布里渊区，后者是六重对称的。

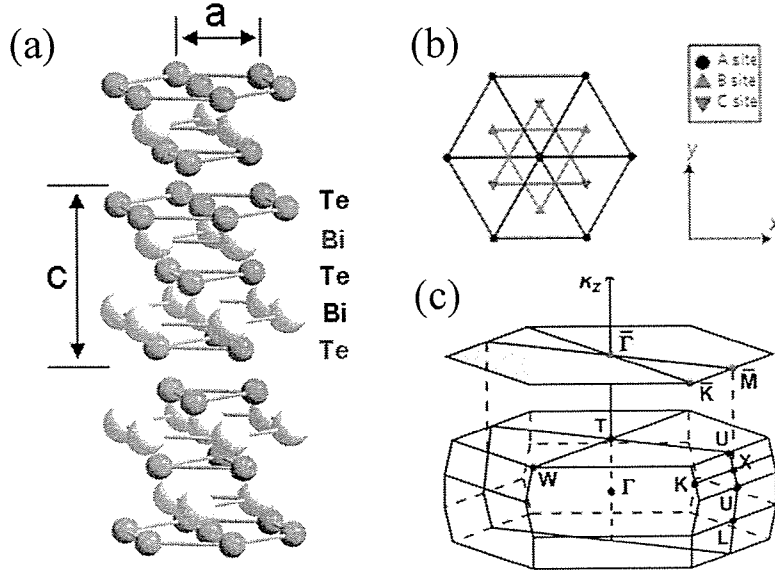


图 4.1 (a) Bi_2Te_3 类晶体的晶格结构。(b) 111 方向的顶视图, 给出了不同原子层的相对排布。(c) 体相布里渊区与 (111) 表面布里渊区。

计算得到的 Bi_2Te_3 系材料能带结构如图 4.2 所示[9]。可以看到除 Sb_2Se_3 以外, 其它三种材料的能隙之中都有连接导带和价带的表面态。这些表面态存在于 (111) 面内, 不同 k 方向的分支相交于 Γ 点, 即 Dirac 点。计算还指出表面态的自旋始终垂直于动量方向并且位于面内, 受到时间反演对称性的保护。与早期的三维拓扑绝缘体 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 相比[7, 8], 这些材料只有一个 Dirac 点, 能带结构相对简单。另外它们的能隙也相对较大 (Bi_2Se_3 的能隙为 0.3 eV)。而且它们都具有确定的化学分配比, 是易于制备的。这些特点都让 Bi_2Te_3 类材料特别适合于实验研究, 并有很大应用潜力, 被称为新一代的拓扑绝缘体。

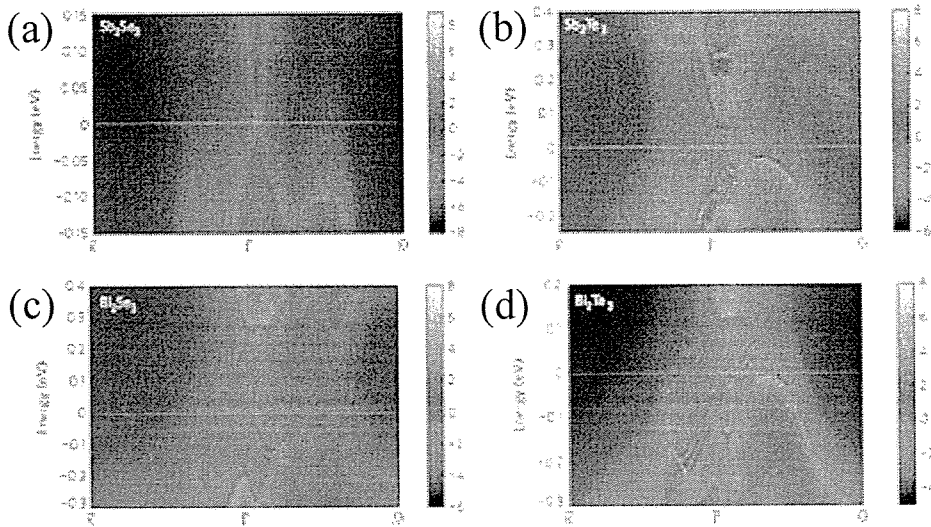


图 4.2 (a-d)分别为 Sb_2Se_3 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 的能带结构。

在理论预言的同时, 有关这些材料的实验工作就已展开[10~15] (图 4.3)。2009 年 Hasan 组首先利用角分辨光电子谱(ARPES)观测了 Bi_2Se_3 的表面态[10], 看到了理论预期的 Dirac 点和线性色散关系。然后他们还利用自旋分辨的 ARPES 观测了表面态的自旋取向, 认为它们平行于(111)面并垂直于动量方向[12]。然后 Shen 组也用 ARPES 观察到了 Bi_2Te_3 的表面态能带[11], 他们还发现利用 Ca 进行空穴掺杂可以调节费米能级的位置。最近有关 Sb_2Te_3 的 ARPES 研究也有了报道[13, 14], 其中包括我们组的工作。

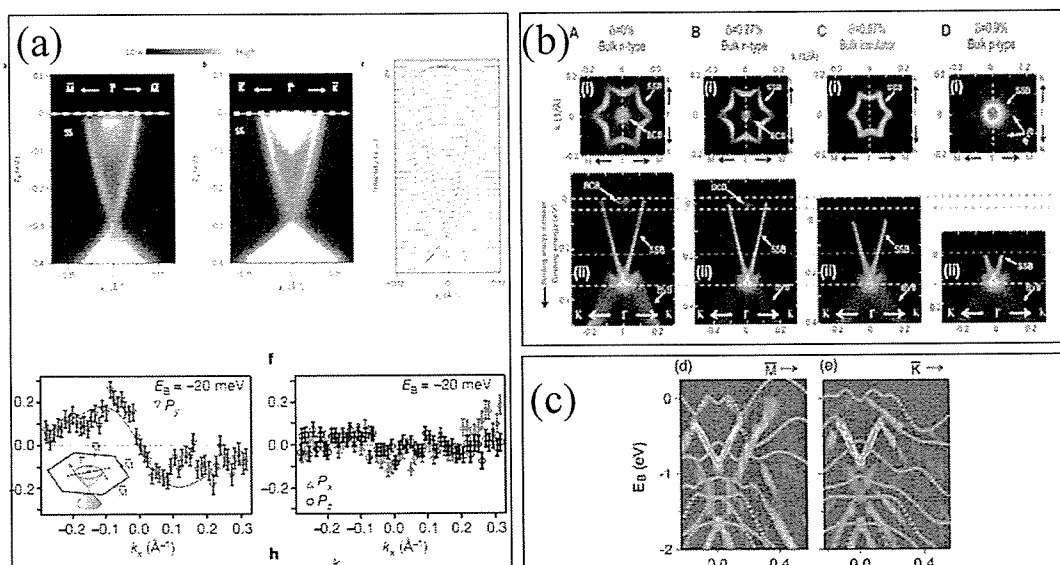


图 4.3 (a) Bi_2Se_3 的表面态及其自旋分辨 ARPES 谱。(b) Bi_2Te_3 的表面态以及费米面随 Ca 掺杂的变化。(c) Sb_2Te_3 的 ARPES 谱。

目前为止, 大多数有关 Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 的实验是在 ARPES 上进行的, 侧重于表面能带结构分析。我们知道, STM 是研究材料表面电子态的另一有力工具, 它首先是实空间的探测手段, 可以得到样品形貌; 并且还可以通过隧道谱得到局域态密度信息, 这些都是光电子谱无法做到的。本章的工作就是利用 STM 来探测 Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 的表面态, 证明了这些表面态不能受到非磁性杂质的背散射而且可以用无质量 Dirac 费米子来描述。

4.2 Bi_2Te_3 薄膜的分子束外延 (MBE) 生长

在前面所提到的 ARPES 实验中, 用来测试的 Bi_2Te_3 或 Bi_2Se_3 样品都是经解理过的体单晶。一般的体单晶是用 2:3 比例的 Bi 和 Te(Se) 共熔后结晶形成的, 其内部难免会存在缺陷而引入体态载流子 (反映在图 4.3a,c 中的费米面穿过了导带, 材料的体相不再是绝缘的)。因为在拓扑绝缘体研究中我们关注的是表面态, 所以希望其体态是真正绝缘的, 过多的体态载流子将影响我们得到表面的信息 (对输运测量影响尤其大)。在本节中, 我们尝试使用超高真空 MBE 生长来得到高质量的、接近本征的 Bi_2Te_3 薄膜并获得了成功[15]。

MBE 生长在 Unisoku 超高真空低温 STM&MBE 系统上进行, 其本底真空度为 1×10^{-10} Torr。我们采用 Si(111) 单晶作为衬底 (p 型, 电阻率 $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$), 通过快速闪样方法得到清洁的 7×7 重构表面 (见第三章)。分子源采用纯度均为 99.999% 的 Bi 和 Te 单质, 然后用标准的 K-cell 坩埚加热来得到 Bi 原子束和 Te_2 分子束。生长时衬底的温度通过电流直接加热来控制。

通过尝试不同的生长条件后我们发现, 只有 Si 衬底的温度大于或接近 Te 源的温度 (约 250°C), 同时 Te 的束流比较大时, 才能得到表面平整有序的 Bi_2Te_3 薄膜。因此我们认为 Bi_2Te_3 薄膜的生长动力学类似于 GaAs, 因为 Bi 的蒸发温度高 (450°C 以上), Te 的蒸发温度较低 (250°C), 当衬底温度高时, Te_2 分子束不能单独黏附于衬底之上, 而必须和 Bi 原子形成化合物后才能吸附在衬底上。根据 Bi 与 Te 的二元相图[16], 当 Te 的组分大于 60% 时, Bi_2Te_3 是唯一的稳定相 (分解温度高于 400°C)。这样只要保证温度关系 $T_{\text{Bi}} > T_{\text{Si}} \geq T_{\text{Te}}$, 并且 Te 过量, 就能保证严格化学配比的 Bi_2Te_3 薄膜的生长。

图 4.4(a, b, c) 分别给出了衬底温度为 240°C , 260°C , 280°C 所得到的 Bi_2Te_3 薄膜形貌, 它们的表面都具有平整的原子台阶, 高度都为 1nm 左右 (图 4.4d)。小范围扫描可以获得清晰的六角晶格原子分辨像 (图 4.4e)。对比图 4.1a 中的晶格结构我们确信 Bi_2Te_3 膜是沿 (111) 方向生长的, 终止面是无重构的 Te 面。经过大范围扫描后我们没有发现不同取向的畴存在, 整个薄膜是单晶的。

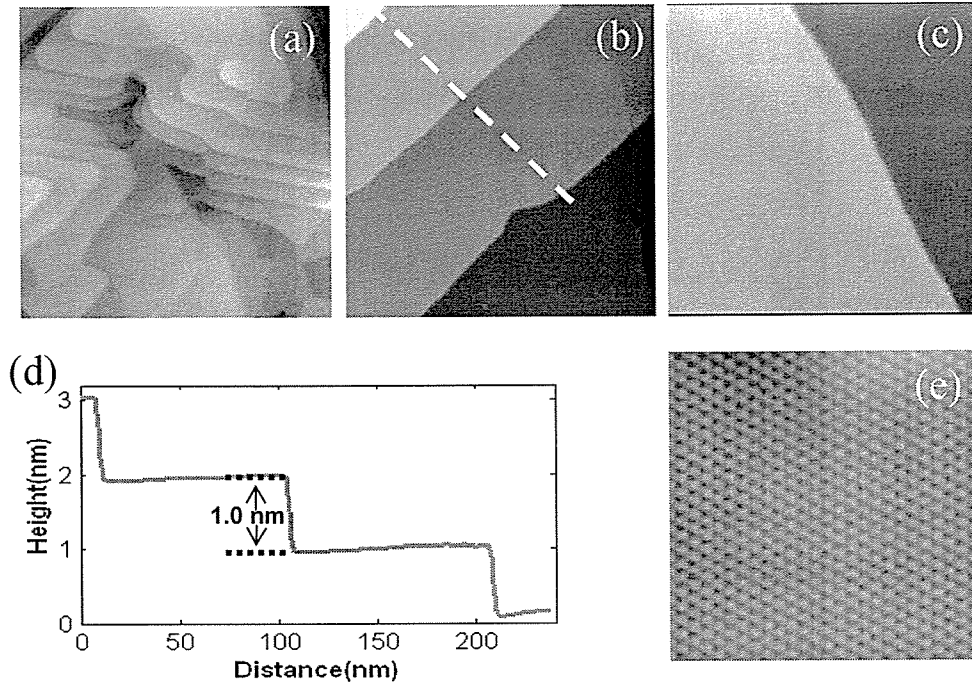


图 4.4 (a~c): MBE 生长的 Bi_2Te_3 薄膜, 衬底温度分别为 240°C , 260°C , 280°C 。扫描面积: $300\text{nm} \times 300\text{nm}$, 条件: 3V , 50pA 。(d)为沿(b)中的虚线所做的截面高度图, 所有的台阶高度均为 1nm 。(e)表面的 1×1 原子分辨像 (-40mV , 0.1nA)

另外我们看到衬底温度对表面形貌影响是很大的, 在 240°C 时有很多呈螺旋形生长的区域, 台阶密集; 260°C 时台面变宽, 整体形貌变的平整; 而到了 280°C 时台面变得很大 (超过 200nm)。这种变化是原子扩散速率的提高造成的。在低温度下薄膜倾向于沿着位错或缺陷成核生长, 而高温下则会顺着台阶外延生长, 形成台阶的“流动”。但并不是衬底温度越高生长的薄膜越好, 在 280°C 的情况下, 我们发现薄膜中会出现大量的点缺陷, 如图 4.5a。我们发现有两种缺陷最常见, 在图 4.5b,c 中标记为 I 和 II, 它们的表观高度在同样的偏压下相反, 并且数量都随衬底温度升高而增加。考虑到 Bi 和 Te 的化学活性相近 (电负性仅差 0.08) 和相关的实验报道[17,18], 我们认为 I 型缺陷是 Bi 原子替代 Te 造成的(Bi_{Te}), 而 II 型是 Te 原子替代 Bi 原子造成的(Te_{Bi} , 另一种可能是 Te 空位, V_{Te}), 它们都属于反位缺陷(antisite)。点缺陷会引起明显的掺杂效应, Te_{Bi} 会引起电子掺杂 (施主) 而 Bi_{Te} 会引起空穴掺杂 (受主), 在高衬底温度下我们发现 Bi_{Te} 的数量要多于 $\text{Te}_{\text{Bi}}(\text{V}_{\text{Te}})$, 样品整体上显 P 型 (费米面下移)。

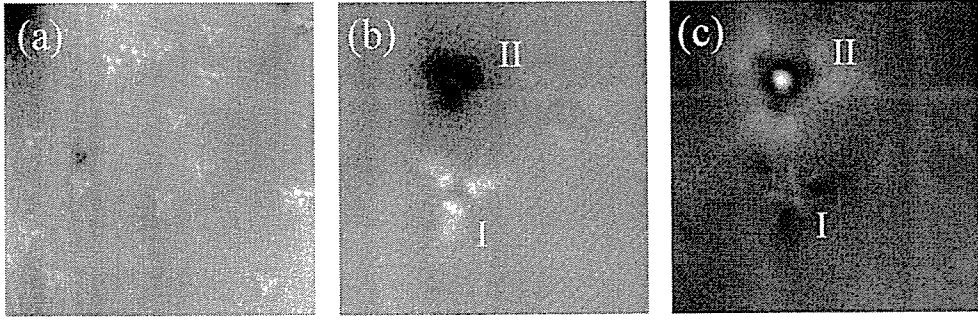


图 4.5 (a) Bi_2Te_3 中的点缺陷, $50\text{nm} \times 50\text{nm}$ 。(b, c) 不同偏压下的两种主要缺陷的形貌像。I: Bi_{Te} , II: $\text{Te}_{\text{Bi}}(\text{V}_{\text{Te}})$ 。 $13\text{nm} \times 13\text{nm}$ 。扫描条件: (b) -0.4V , 0.1nA (c) $+0.4\text{V}$, 0.1nA

通过控制衬底在合适的温度($250\sim 260^\circ\text{C}$)和增大 Te 源的束流, 我们可以将点缺陷的数量降到非常低的程度($<0.01\%$), 并且保证较大的台面宽度 (100nm 左右), 图 4.4b,e 就是在这种情况下获得的。

随后我们利用扫描隧道谱 (STS) 对样品态密度进行了测量。图 4.6a 给出了在图 4.4b 的表面上得到的 dI/dV 谱, 可看到费米面附近有明显的能隙状结构。图中两处箭头示出了能隙的边缘, 它们分别对应体能带的导带底和价带顶, 而费米能级 (零偏压处) 位于能隙之内, 这说明我们的样品处于绝缘体范畴。另外能隙内部的态密度并不为零, 而是基本与偏压呈线性关系, 这是表面态贡献。因为表面态的线性色散关系会导致态密度也随能量线性变化。从图 4.2d 可知 Bi_2Te_3 的 Dirac 点是位于价带之内的, 所以 STS 中不能直接看到 Dirac 点, 但可以估计它的位置应在 -0.2V 左右。图 4.6b 给出了理论计算得到的 Bi_2Te_3 态密度分布, 与我们实验的 dI/dV 谱定性符合。

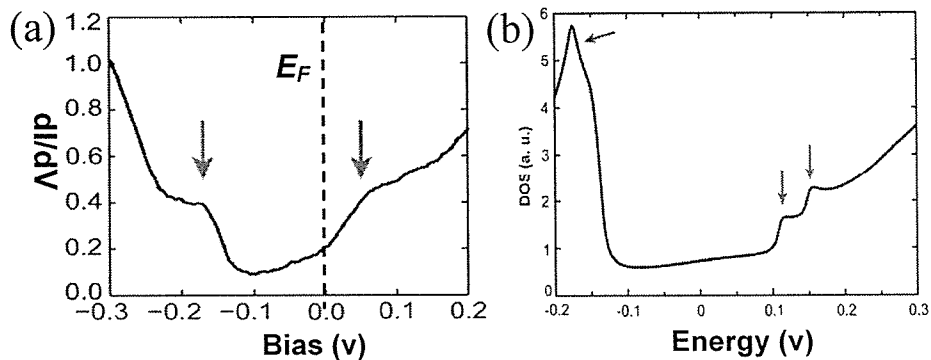


图 4.6 (a) 在清洁 Bi_2Te_3 表面得到的 dI/dV 谱, 左边箭头处对应价带顶, 右边箭头处对应导带底, 零偏压处为费米面。(b) 理论计算得到的 Bi_2Te_3 态密度(采用基于 GGA 近似的 DFT 方法), 由左至右的箭头分别给出了价带顶, 沿 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 和 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向的导带底。

4.3 Bi_2Te_3 表面态散射的 STM 研究

我们知道, 当一个表面存在表面态(二维电子气)时, 它会被表面存在的点缺陷或者原子台阶等势垒所散射, 引起局域电子态密度(LDOS)的振荡。这种振荡实际上是电子干涉形成的驻波(或称 Friedel 振荡), 可以为 STM 所直接观测[20~25](图 4.7a 给出了用 STM 首次观测到的 Cu(111)表面的电子驻波[20])。如果将 STM 图像进行傅里叶变换, 还可以得到散射波矢在倒空间的分布, 从而获知有关体系费米面形状、色散关系以及特殊散射过程等重要信息。

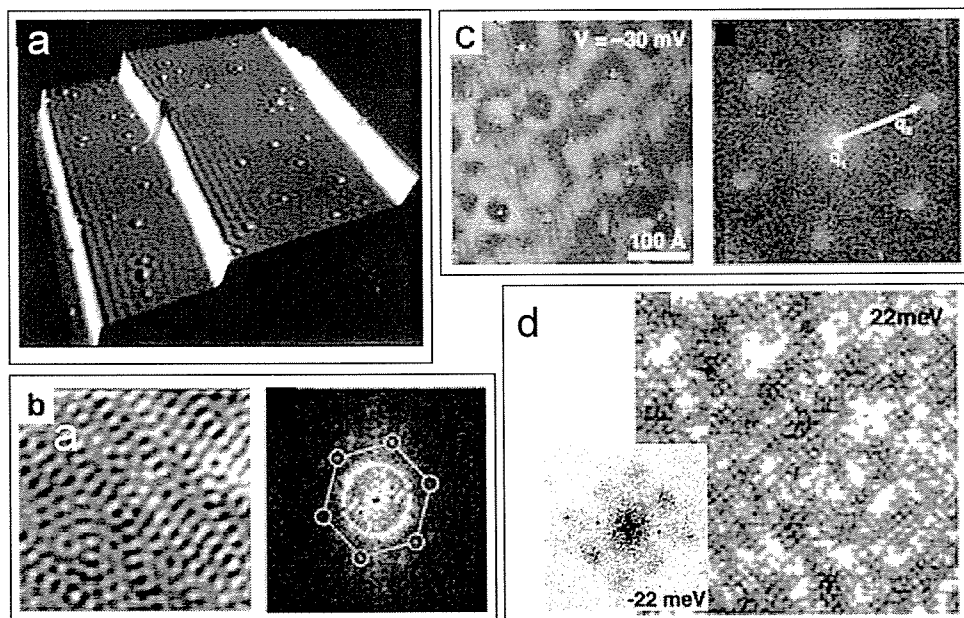


图 4.7 (a) Cu(111)上的电子驻波。(b) Be(0001)上的干涉波纹和其傅里叶变换。(c) 石墨上品格缺陷引起的准粒子散射, 傅里叶变换给出了谷内和谷间散射矢量。(d) BSCCO 上的准粒子散射和其傅里叶变换。

为了利用干涉驻波来研究 Bi_2Te_3 表面态, 我们在样品表面上沉积了少量 Ag 原子, 目的是引入强的散射中心(我们发现表面点缺陷引起的散射不够明显)。在低温沉积并经 200K 左右短时间退火后, Ag 原子呈现出三聚体形式的吸附构型(图 4.8)。根据原子分辨, 直观的解释是三个 Ag 原子直接吸附在 Te 原子的顶位(也不排除是单个 Ag 原子替代 Bi 或 Te 后造成的类似形貌)。在吸附 Ag 原子后, Bi_2Te_3 表面费米能级向高能量方向移动了 20~30meV, 这是 Ag 的电荷向样品表面转移引起的 n 型掺杂效应(类似的表面掺杂效应在 graphene 和 Bi_2Se_3 上已有报道), 此时 Dirac 点的位置应在 -0.25V 左右。

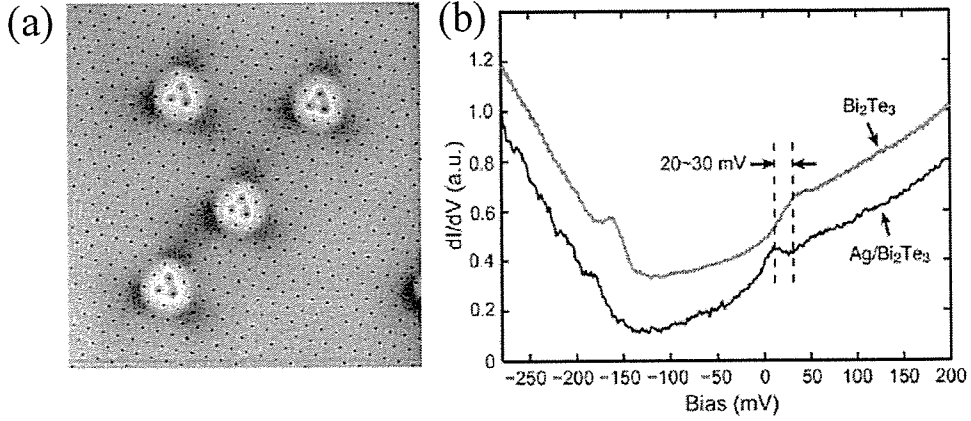


图 4.8 (a) Bi_2Te_3 表面吸附的 Ag 原子，显示出三聚体形式的构型。(b) 吸附 Ag 原子后 Bi_2Te_3 费米面的移动。

接着我们利用 dI/dV 成像 (mapping) 对包含 Ag 原子的区域做了扫描，扫描中记录下每个空间点在一定偏压下 dI/dV 值，最后得到的图像即反映了局域态密度在空间上的变化。图 4.4(a~h) 给出了在包含 4 个 Ag 三聚体的区域得到的 dI/dV 成像，偏压范围 50mV~400mV。可以看出，偏压高于 50mV 的图像都显示出了清晰的电子干涉条纹，它们围绕着 Ag 原子，波长随着偏压（能量）降低而变大，这一点与其它体系表面态驻波很相似。但有一点特别是，这里的驻波呈现出各向异性的六边形分布，即波面总是沿着表面密堆积线方向。一般说来，散射的各向异性反映了该能量下等能面的各向异性[22]。图 4.10(b) 给出了 Shen 组用 ARPES 测量的 Bi_2Te_3 表面态等能面[11]。可以看出从 Dirac 点上方 0.25eV 开始等能面呈现出六边形形状，图 4.4a~f 的扫描偏压正好在此范围。而在 0.25eV 以下，等能面趋于各向同性，并且有更多的体能带混入，因此低偏压下驻波开始变得不明显（另外的原因可能是 k 较小时驻波波长变得很大难于观察）。另外理论计算的能带结构（图 4.10a）也显示，随着能量增加， $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 方向的表面态会先于 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向混入导带之中，这使得 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向表面态占主导地位，引起散射的各向异性。当能量高于 Dirac 点以上 0.6eV 时，所有的表面态都混入体态，驻波就又消失了。这是因为体能带的混叠使得一个能量对应多个波矢，不能产生明显干涉。